Die quantitative Analyse von Zirkoniummineralien.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÆT

ZU BERLIN

VON

HEINRICH PAPE

AUS DORTMUND.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der Promotion: 8. August 1917.

BERLIN 1917.

Druck von Carl Siebert, Berlin N24, Elsasserstr. 54.

Referenten:

Geh. Rat Prof. Dr. Beckmann,
Geh. Rat Prof. Dr. Gabriel.

Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0194

A. Einleitung.

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich mit der quantitativen Bestimmung des Zirkoniums besonders unter den Verhältnissen, unter denen es sich in der natürlichen Zirkonerde vorfindet. Sie suchen einem Bedürfnis der Technik nach einem brauchbaren Verfahren zur Analyse von Zirkonium, mineralien, vor allem der in grösseren Mengen vorkommenden Rohzirkonerde Rechnung zu tragen. Bevor die angestellten speziellen Versuche und Untersuchungen im einzelnen dargelegt werden, scheint es nicht unangebracht, auf diese Rohstoffe selbst, ihr hauptsächlichstes Vorkommen in der Natur und die Verwendung der Zirkonerde in Technik und Wissenschaft einzugehen.

I. Vorkommen des Zirkoniums.

Das Zirkonium kommt in der Natur ziemlich häufig doch nur an wenigen Stellen in etwas grösseren Mengen vor[1]). Weit verbreitet ist es durch sein Vorhandensein in den meisten Eruptivgesteinen. Als regelmässigen Nebenbestandteil führen es besonders die Mineralien anderer seltener Erden, wie der Fergusonit, Sipylit, Xenotim, Monazit, Samarskit, Euxenit, Johnstrupit, Tscheffkinit, Uraninit. In diesen Mineralien beträgt die Menge des Zirkonoxyds meist nur 1—2 pCt., selten hinauf bis zu 8 pCt. Ein wesentlicher Bestandteil ist das Zirkonium hauptsächlich in folgenden, nach ihrem Gehalt an Zirkonoxyd geordneten Mineralien:

---

1) Vgl. Schilling, Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche. 1904; Böhm, Chem. Ind. 29 (1906) No. 13 u. 14; Brögger, Z. f. Krist. u. Min. 16 (1890).

Name	Gehalt an ZrO_2 %	Hauptfundort	Formel bezw. Mineralgruppe
Baddeleyit (Brazilit, natürliche Zirkonerde)	96 97	Jakupiranga, Sao Paulo (Brasilien)	ZrO_2
Zirkon (Hyacinth, Azorit, Beccarit)	60—67	Ural, Nordkarolina, Ceylon, Norwegen	$ZrSiO_4$
Malakon und and. Verwitterungsprod. d. Zirkons wie:	32—66	Hitteroe, Miask, Plauenscher Grund	„
Cyrtolith	„	Rockport, Ytter-	„
Tachyasphal-	„	Krageroe [by	„
Ostranit [tit	„	Brevig	„
Oerstedtit	„	Arendal	„
Auerbachit	„	Mariapol	„
Zirkelit	49—52	Jakupiranga, Sao Paulo	$Ca(ZrTi)_2O_5$
Katapleit	30—40	Norwegen, Grönland	$H_4Na_2Si_3ZrO_{11}$
Lavenit	32	Laven, Kl. Arö Rio de Janeiro	$Na(MnCa)(ZrOF)Si_2O_6$
Polymignyt	14—30	Frederiksvärn	Polysilikat
Wöhlerit	15—22	Brevig	$Na_5Ca_{10}Nb_2Zr_3F_3Si_{10}O_{42}$
Hjortdahlit	21	Mittel-Arö	$Na_4Ca_{12}F_6(SiZr)_{14}O_{39}$
Rosenbuschit	19—20	Barkevik	$Na_2Ca_3(Si_2ZrTi)_4O_{12}$
Elpidit	20	Grönland	$Na_2Si_2O_5, Zr(Si_2O_5)_2$
Eudialyt (Eukolit)	11—20	Grönland, Norwegen, Arkansas, Halbinsel Kola	$Na_{13}(CaFe)_6Cl(SiZr)_{20}O_{32}$
Kochelit	13	Schreiberhau	Niobat

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Zirkoniumpräparaten diente von vorstehenden Mineralien bis vor etwa 10 Jahren fast ausschliesslich der Zirkon, das Orthosilikat $ZrSiO_4$, als das am meisten verbreitete Zirkonmineral (nur der in Grönland sich findende Eudialyt wurde noch zeitweilig mit herangezogen). Die Verarbeitung des Zirkonsilikates — seine Trennung von den es begleitenden anderen Mineralien und seine Aufschliessung — war umständlich und mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden. Da es ausserdem in immerhin nur verhältnismäßig spärlichen Mengen vorkam, so war damals an eine umfangreichere technische Verwendung des Zirkoniums nicht wohl zu denken. Hierzu bot erst die Auffindung grosser Lager natürlichen Zirkonoxydes in Brasilien die Möglichkeit. Seitdem ist das Zirkonsilikat mehr in den Hintergrund getreten; nur der bei der mechanischen und magnetischen Aufbereitung des Monazitsandes verbleibende Zirkonsand wird noch verarbeitet.

Natürliche Zirkonerde wurde schon 1892 von Hussak[1]) in den Pyroxenitsanden von Jakupiranga im Staate Sao Paulo in Südbrasilien entdeckt. Es handelte sich um den damals gleichzeitig von Fletscher[2]) in Ceylon gefundenen, monosymmetrisch kristallisierenden Baddeleyit (den erstgewählten Namen Brazilit liess Hussak wieder fallen). Ein von diesem Mineral verschiedenes, faseriges, feinkörniges Zirkonoxyd fand Hussak[3]) im folgenden Jahre und noch einige Jahre später zeigte sich ihm ein weiteres Vorkommen von dichtem Zirkonoxyd in $^1/_2$ m breiter Gangausfüllung in Syeniten von Pocos de Caldas im Staate Minas Geraes. Doch erst um das Jahr 1906 wurden jene grossen Lager von natürlicher Zirkonerde entdeckt, die einer Ausbeutung für Zwecke der Technik hinreichende Mengen bieten und heute die Grundlage für eine Zirkonindustrie bilden.

---

1) Hussak, Jahrb. f. Min, u. Geol. 2 (1892) 141; ebendas. 1, 83.

2) Fletscher, Nature, London 46, 420: Min. Magaz. a. Journ. of the Mineral. Soc. London 10 (1899) 148.

3) Hussak, Tschermacks min. u. petr. Mitt. Wien 18 (1894) 339

In drei verschiedenen Formen kommt diese natürliche Zirkonerde[1]) in Brasilien vor: es finden sich glänzende, nierenförmige, glaskopfartige, schwarze Gebilde, aufgewachsen auf derbem Zirkonoxyd, rundgeschliffene, schwärzliche bis hellbraune Geröllsteine vom Aussehen eines Kieselsteines, Zirkon-Favas[2]) genannt, und mehr oder weniger dichte Bruchsteine von grauer, brauner oder rötlicher Farbe. Entsprechend wechselnd ist der Zirkongehalt. Die reinste Art stellen die in verhältnismässig spärlichen Mengen vorhandenen Glasköpfe dar, die 94—97 pCt. ZrO_2 enthalten; ihnen nahe stehen die dunklen Favas mit 92 pCt. ZrO_2; am wenigsten reich an ZrO_2 sind die hellen Favas und die Bruchsteine, deren Zirkongehalt aber durchschnittlich immer noch 80 pCt. ZrO_2 beträgt. Die Verunreinigungen bestehen aus Kieselsäure, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Titansäure. Da sie zum grössten Teile, namentlich das Eisen, in ungebundener Form vorhanden sind — Wedekind[3]) vermochte bei Glasköpfen das Eisen durch Wegkratzen mit einer Nadel auf mechanischem Wege vollständig zu entfernen —, so kann eine technische Reinigung des Rohmaterials bis zu einem gewissen Grade schon durch einfaches Kochen mit Salzsäure erfolgen. Weiss und Lehmann[4]) lösten auf diese Weise von 12 pCt. Verunreinigungen die Hälfte heraus und erhielten so ein für viele technische Zwecke verwendbares Produkt. Zur Darstellung ganz reiner Zirkonpräparate ist natürlich ein Aufschluss des Minerals nicht zu umgehen. Für ein Aufschliessen im Grossen geben Weiss und Lehmann[5]) ein Schmelzen mit Natriumbisulfat als geeignet an,

---

1) Vgl. Hussak u. Reitinger, Z. f. Krist. 37 (1903) 568 und 38, 550; Wedekind, 78. Vers. d. dtsch. Natf. u. Aerzte zu Stuttgart, Abt. f. Ch., S. 107; B. d. d. ch. Ges. 43 (1910) 200; Weiss u. Lehmann, Z. f. anorg. Ch. 65 (1909) 178

2) Fava:Bohne, Erbse, vgl. Hussak, Tschermacks Min. u. petr. Mitt 18 (1894) 339.

3) Wedekind, Z. f. angew. Ch. 21 (1908) 2270.

4) Weiss u. Lehmann, Z. f. anorg. Ch. 65 (1909) 185.

5) Weiss u. Lehmann, l. c. S. 195.

während Bayer[1]) zu gleichem Zweck Bariumkarbonat empfiehlt. Die Hauptschwierigkeit besteht nach erfolgtem Aufschluss in der völligen Abtrennung des Eisens. Bei der fabrikmässigen Herstellung von reinem Zirkonoxyd soll dies, wie Hartmann[2]) berichtet, durch Fällen des Zirkoniums aus wässriger, neutraler Lösung mittels schwefelsauren Anilins unter besonderen Arbeitsbedingungen erreicht werden.

Im Zusammenhang mit den Verunreinigungen steht das wechselnde, zwischen 4,8 und 5,4 sich bewegende spezifische Gewicht des Minerals. Je grösser die Menge der Verunreinigungen ist, desto geringer ist das spezifische Gewicht der Stücke. Die spezifisch leichteren, meist durch hellere Farbe sich auszeichnenden Varietäten enthalten, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, eine Menge kleiner Zirkonkriställchen. Hieraus glaubte Hussak[3]) auf eine Entstehung der Mineralien aus Zirkonsilikat (ähnlich der Malakonbildung aus Zirkon) schliessen zu können. Doch fand er andererseits die Nephelinsyenite in der Nähe des Fundortes des Zirkonoxydes reich an Eudialytkristallen, die in Anbetracht ihrer viel leichteren Zersetzbarkeit eher als der beständige Zirkon als die Muttersubstanz anzusprechen waren. Die grossartigen neueren Massen, deren Vorhandensein Hussak nicht kannte, lassen Doelter[4]) die Vermutung aussprechen, dass es sich vielleicht um eine magmatische Ausscheidung handelt.

II. Verwendung des Zirkoniums.

Das Verwendungsgebiet des Zirkoniums ist, besonders seit nach Auffindung der reichen Zirkonerdelager in Brasilien grössere Mengen zur Verfügung stehen, ein recht ausgedehntes.

---

1) Bayer, Z. f. angew. Ch. 23 (1910) 485.
2) Hartmann, Diss., Techn. Hochschule München, 1910.
3) Hussak, Tschermacks min. und petr. Mitt. 18 (1894) 389.
4) Doelter, Handb. d Mineralchemie, Dresden und Leipzig 1913, Bd. III, 133.

Schon früh ist das Zirkonium zu Beleuchtungszwecken herangezogen worden. Das grosse Lichtemissionsvermögen beim Erhitzen, das im besonderen Masse die Körper zeigen, die eine hohe Feuerbeständigkeit mit einer geringen spezifischen Wärme verbinden, beobachtete Berzelius[1]) an der Zirkonerde bereits im Jahre 1825. Tessié du Motay[2]) führte daher mit Vorteil Zirkonoxyd anstelle des Kalkblockes im Drummondschen Kalklicht ein. Bei der damaligen Seltenheit und teueren Herstellung der Zirkonerde fertigte er nur den der Flamme ausgesetzten Teil des Glühkörpers aus reinem Zirkonoxyd, während das billigere Magnesium- und Aluminiumoxyd diesem als Träger dienen mussten. Auch Caron[3]) fand die Zirkonerde vor allem wegen ihrer Haltbarkeit an der Luft gegenüber dem wenig beständigen Kalk als Ersatz geeignet. Diese Beleuchtungsart erfuhr vielfache Weiterentwicklung und Verbesserung. Linnemann[4]) fasste Zirkonoxydscheibchen in Platin und setzte diese der Knallgasflamme aus; er wollte auf solche Weise bei gleichem Gasverbrauch einen fünfzigmal grösseren Lichteffekt erreicht haben als mit einem gewöhnlichen Schwalbenschwanzbrenner. Ein Nachteil der Zirkonoxydscheibchen war ihr leichtes Zerspringen in der Hitze. Kochs[5]) stellte daher poröse Zirkonerdeleuchtkörper durch Fritten dar, die schnellen Temperaturwechseln gegenüber widerstandsfähiger waren. Zu gleichem Zweck gab Drossbach[6]) seinen Zirkonerdestiften einen 8prozentigen Zusatz von geglühter Borsäure. Heute soll sich das Zirkonerdelicht vor allem in Ländern (z. B. Spanien), in denen elektrische Energie zu Beleuchtungszwecken nur erst wenig herangezogen wird, noch grosser Beliebtheit erfreuen (nach Böhm[7]) fabriziert die Compania

1) Vgl. R. Böhm, Das Gasglühlicht, Leipzig 1905, 15.
2) Ch. N. 18 (1868) 276; Dingl. 191 (1869) 252.
3) C. r. 66, 850; Jahresbr. 1868, 978; Dingl. 189, 113.
4) Ber. Wien, Akad. II., 92, 1248; C. B. 1886 260,
5) Dingl. 278, 235; Jahresber. 1890, 2850.
6) Chem. Ztg. 15, 328.
7) Böhm, die Verwendung der selt. Erden, Leipzig 1913, 64.

Fabril de Carbones Elektricos in San Vicente de Castellet, Prov. Barcelona, Zirkonerdeblocks für dieses Licht). Bei einzelnen wissenschaftlichen Arbeiten, z. B. der Spektralanalyse, bei der es Bettendorf[1]) benutzte, ist Zirkonlicht insofern zuweilen von Vorteil, als es eine Menge violetter Lichtstrahlen enthält, die den violetten Teil des Spektrums heller und länger erscheinen lassen. Infolge ihres grossen Lichtemissionsvermögens hat Auer von Welsbach[2]) die Zirkonerde auch als Grundsubstanz für die Gasglühlichtstrümpfe in der ersten Zeit ihrer Entwicklung zu verwerten gesucht. Die mit Zirkon-Lanthanglühkörpern erreichte Helligkeit soll die Emission der einzelnen Bestandteile um das fünffache übertroffen haben. Doch eine praktische Bedeutung haben diese Glühkörper ebenso wie solche aus einem Zirkonerde-Beryllerdegemisch, die Langhans[3]) herstellte, nicht erlangt. Heute verwendet man Zirkonium in der Gasglühlichtindustrie nur noch als Härtemittel, indem man es in Form des Nitrates bis zu 2 pCt. dem Leuchtfluid zugibt. In der elektrischen Beleuchtungstechnik suchte man sich die günstigen Eigenschaften der Zirkonerde ebenfalls zu nutze zu machen. Zusammen mit Yttererden findet Zirkonoxyd als Glühkörper in den Nernstlampen Verwendung. Da das Zirkon-Yttererdegemisch den elektrischen Strom nur bei höherer Temperatur leitet und daher vorgewärmt werden muss, so haben die Lampen den Nachteil, erst etwa 20 bis 30 Sekunden nach Einschalten des Stromes aufzuglühen. Sie sind heute durch die Metallfadenlampen fast völlig verdrängt worden. Nicht bewährt hat sich das Zirkonkarbid zur Fabrikation elektrischer Glühfäden: die sogenannten Zirkon- oder Z-Lampen des Zirkonglühlampenwerks von Hollefreund u. Co., Berlin, sollen zuletzt nur noch Wolframfäden enthalten haben[4]). Als brauchbar sollen Zirkonkar-

1) L. A, 256. 167.

2) D. R. P. 39162 u. 41945.

3) D. R. P. 111239; vgl. Böhm, die Fabrikation der Glühkörper, Halle 1910, S. 195.

4) Vgl. Sander, D. R. P. 133701 und versch. Zusatzpatente; Hollefreund & Co., D. R. P. 148257; Böhm, Chem. Ztg. 1907, 986

bid wie -Oxyd sich für Halter und Oesen der Metallfäden erwiesen haben[1]); grösseren Eingang scheinen sie allerdings in die Glühlampentechnik auch nicht gefunden zu haben, da heute meist Molybdän und Nickel zu Oesen und Haltern verarbeitet werden. Böhm[2]) verspricht sich von der Heranziehung der Zirkonerde und ihrer Salze als Inkandeszenzkörper der Bogenlichtkohlen zur Erhöhung des Lichteffekts Erfolge; doch ist über brauchbare Resultate auf diesem Gebiete bisher nichts bekannt geworden.

Die ausserordentliche Feuerbeständigkeit der Zirkonerde macht sie vor allem zu einem geeigneten Material für die Herstellung hochfeuerfester Geräte. Von der elektro-chemischen, hüttenmännischen und den verwandten Industrieen, die sich ständig steigender Temperaturen bedienen, werden solche Geräte heute dringend benötigt. Die vorzüglichen hier in Betracht kommenden und der Zirkonerde ausgedehnte Verwendung auf diesem Gebiete versprechenden Eigenschaften sind ihre ausserordentlich schwere Schmelzbarkeit, ihre sehr geringe Reaktionsfähigkeit auch bei hohen Temperaturen und ihre fast völlige Unempfindlichkeit gegenüber grössten Temperaturschwankungen, eine Folge der geringen Ausdehnung, die sie mit dem Quarz teilt.

Der hohe Schmelzpunkt der Zirkonerde — nach Ruff[3]) liegt er bei etwa 2585°, während Podscus[4]) ihn in neuester Zeit zu 2950° bis 3000° bestimmte — ermöglicht es, sie überall da zu verwenden, wo mit den höchsten Temperaturen gearbeitet wird. So hielt nach Weiss u. Lehmann[5]) Zirkonerde als Isoliermaterial eines Helberger Ofens, mit dem Temperaturen von 3000° leicht erreicht wurden, völlig stand, während reiner Quarzsand glatt zusammenschmolz. Böhm[6])

1) Vgl. Böhm, Die Verwendung d. selt. Erden, S 81.

2) Vgl. Böhm, Die Verw. d. selt. Erden, S. 64; Chem. Ztg. 1911, Nr. 136.

3) Ruff, Z. f. anorg. Ch. 82 (1913) 391.

4) Podscus, Z. f. angew. Ch. 1917, Heft 5.

5) Weiss u. Lehmann, Z. f. anorg. Ch. 65 (1909) 224 und Elektr. techn. Zeitschr. 1909, Heft 3.

6) Böhm, Ch. Ztg. 1911. Nr. 136.

empfiehlt, das Iridiumrohr in dem Schmelzofen von Heraeus zum Schutz vor dem Zerstäuben bei den hohen Temperaturen mit Zirkonerde zu überziehen. Beim Schmelzen von sehr schwer schmelzbaren Metallen wie Tantal, Wolfram usw. im elektrischen Lichtbogen wird die untere Elektrode vorteilhaft mit einem Zirkonerdenäpfchen umgeben, in dem das geschmolzene Metall sich zu einem grösseren Regulus sammelt[1]). Mit Kohle, Graphit gemischt oder geschmolzen, soll die Zirkonerde nach Weiss u. Lehmann[2]) eine vorzügliche elektrische Heizmasse abgeben, mit der wesentlich höhere Temperaturen als mit anderen Widerstandsmassen erzielt werden können.

Die geringe Reaktionsfähigkeit der Zirkonerde auch bei sehr hohen Temperaturen zeigt sich u. a. in ihrem völlig indifferenten Verhalten glühend flüssiger Kieselsäure gegenüber, mit der andere schwer schmelzbare Stoffe wie Magnesia, Kalk, Tonerde, Yttererde, Cererde Verbindungen eingehen; daher wählte die Firma Heraeus, Frankfurt a. M.[3]), zum Erschmelzen von Quarz aus Bergkristall Gefässe aus Zirkon- oder Thorerde anstelle der teuren Iridiumgefässe, an welche die Kieselsäure leicht anklebte, oder der Kohletiegel, bei deren Verwendung man infolge der Reduktion der Kieselsäure durch den Kohlenstoff unreines Quarzglas erhielt. Auch zum Schmelzen und Legieren der Ceritmetalle, die stark reduzierende Eigenschaften besitzen, empfiehlt Böhm[4]) Tiegel aus indifferenter Zirkonerde. Gefässe aus geschmolzenem Zirkonoxyd sollen nach Podscus[5]) sogar schmelzenden Alkalien längere Zeit widerstehen.

Wie gegen Hitze sind Zirkonoxydgeräte gegen Temperaturschwankungen überhaupt sehr unempfindlich. Tiegel aus Zirkonerde sollen nach Weiss u. Lehmann[6]) und

1) Vgl. Böhm, Die Verw. d. selt. Erden. S. 37.
2) Weiss u. Lehmann, Z. f. anorg. Ch. 65 (1909) 224.
3) Heraeus, D. R. P. 179570.
4) Böhm, D. Verw. d. selt. Erden. S. 36.
5) Podscus, Z. f. angew. Ch. 1917, Heft 5, S. 17.
6) Weiss u. Lehmann, Zeitschr. f. anorg. Ch. 65 (1909) 221.

nach Bayer[1]) ebenso wie Quarzgefässe unvermittelt mit scharfer Geblässflamme erhitzt und glühend heiss in kaltes Wasser getaucht werden können ohne Schaden zu nehmen. Es ist dies Verhalten auf den geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen, der bei geschmolzenem Zirkonoxyd nach Lehmann[2]) linear 0,0000084 beträgt und dem für geschmolzenen Quarz (0,0000007) sehr nahe kommt.

Was die Herstellung der Geräte, Tiegel usw. aus Zirkonerde betrifft, so finden sich in der Literatur die verschiedensten, oft noch in der Entwicklung befindlichen Verfahren angegeben. Die Beschaffenheit der fertiggebrannten Stücke scheint hauptsächlich von folgenden drei Umständen abzuhängen: von der Vorbehandlung des angewandten Zirkonerdematerials, von der Wahl des Zusatzes, von der Art und Weise des Brennens. Es wird sowohl die rohe Zirkonerde wie auch das reine Material benutzt. Bei Verwendung roher oder mit Säure ausgekochter, noch unreiner Zirkonerde brennen die Tiegel usw. nach Bayer, Ruff[3]) sogar leichter dicht und erhalten eine grössere Festigkeit, als wenn völlig reines Zirkonoxyd gewählt wird. Für eine grössere Feuerbeständigkeit der fertigen Tiegel ist nach Ruff[4]) ein längeres Glühen des Zirkonoxyds vor der Formgebung von Nutzen. Es soll dadurch die Schwindung des Scherbens vermindert, allerdings seine Porigkeit erhöht werden.

Fast stets wird dem Zirkonoxyd irgend ein Zusatz gegeben. Zur Erleichterung der Formgebung besonders bei grösseren Gegenständen oder bei Verwendung von stark geglühtem, wenig plastischem Zirkonoxyd benutzen Riecke[5]) Stärkekleister und Weizenmehl, Ruff trockne Stärke, Bayer Zirkonhydroxyd mit Stärkekleister, Weiss u. Lehmann Phosphorsäure. Wie die geringe Bildsamkeit, so soll gleichfalls die chemische Indifferenz des Zirkonoxyds, die einem

1) Bayer, Z. f. angew. Ch. 23 (1910) 485.
2) Lehmann, Diss. München, Techn. Hochschule, 1908.
3) l. c.
4) Ruff, Z. f. anorg. Ch. 86 (1914) 198.
5) Riecke, Z. f. angew. Ch. 23 (1910) 1019.

Dichtwerden des Scherbens durch Zusammensinterung hinderlich ist, einige Schwierigkeiten bereiten. Ruff[1]) behebt sie durch Zugabe kleiner Mengen von Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Berylliumoxyd, Thoriumoxyd, Borax, Weiss u. Lehmann ebenfalls durch Magnesiumoxyd mit Phosphorsäure, das Glühlampenwerk der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin[2]), u. a. auch durch Alkali. Die Gegenstände ergeben dadurch beim Brennen einen festeren Zusammenhalt, während sie ohne diesen Zusatz bei der Temperatur, wo erst eigentliche Verfestigung und Schwindung einsetzt (1900°), meist rissig werden. Ein Nachteil dieser Zuschläge ist es allerdings, dass sie, wie Ruff und Podscus feststellen konnten, die Feuerfestigkeit des Zirkonoxydes etwas herabsetzen.

Für das Brennen der Zirkonerdegeräte ist die gewöhnliche Brenntemperatur längst nicht ausreichend. Bei der Hitze des Porzellanofens (ca. 1450°) erhielten Riecke und Ruff allerdings bereits einen harten, klingenden Scherben, doch müssen die Gegenstände, um grössere Widerstandsfähigkeit zu bekommen, bei hoher Temperatur im elektrischen Ofen gar gebrannt werden: die Tiegel usw. aus roher Zirkonerde nach Ruff zweckmässig nur bei etwa 1900°, da sie bei weiterem Erhitzen erweichen und durch Verdampfen von Kieselsäure blasig werden, die Tiegel aus reinem Zirkonoxyd bei 2000° bis 2300° je nach dem Zusatz und der Art der Bindemittel.

In neuester Zeit hat Podscus Zirkonoxydgegenstände auch ohne jeden Zuschlag mit Erfolg zu brennen vermocht unter Verwendung von reinem, geschmolzenem Zirkonoxyd, das er in grösserer Menge — er will viele Kilo schwere Blöcke erhalten haben — nach einem besonderen Verfahren[3]) mittels eines „Einschlusslichtbogens" darstellen konnte. Die durch Pressen geformten Gegenstände sollen bei 2300° bis 2400° vollständig rissfrei gebrannt und fest und fast voll-

1) Ruff, l. c und Tonindustrie-Ztg. 68 (1914).
2) Vgl. Weiss u. Lehmann, Z. f. anorg. Ch. 65 (1909) S. 220.
3) Podscus, D R-P. 290498.

ständig dicht (Wasseraufnahme weniger als 1 pCt.) gewesen sein.

Ausser zum Brennen von allerlei Gefässen, Tiegeln, Schiffchen, Dreiecken, Röhren, wie sie heute in den Handel kommen, — auch nur durch Ueberziehen mit einer Schicht Zirkonoxyd lassen sich nach Herzfeld[1]) keramische Geräte hochfeuerfest herstellen — ist die Zirkonerde wegen ihrer grossen Feuerfestigkeit zu Austütterungen von Bessemer-, Siemens- Martin- und Elektrostahlöfen, zu Ofenausmauerungen in der Chamotteindustrie, zu Gussformen in der Metallurgie usw. vorgeschlagen worden, wobei natürlich die billige rohe Zirkonerde in den meisten Fällen genügen wird.

Weiss und Grünzweig[2]), Hartmann[3]) haben mit Zirkonoxyd Versuche zur Erschmelzung von Gläsern angestellt. Sie beobachteten, dass es sowohl als Glasbildner selbst auftreten kann, indem es in normalen Gläsern (z. B. $Na_2O + CaO + 6SiO_2$) den Kalk, in anderen Fällen die Kieselsäure zu ersetzen vermag, als auch, dass es von verschiedenen Glasschmelzen (z. B. Bleiborsilikatglas) vollständig gelöst wird. Ueber eine Brauchbarkeit und Verwendung derartiger Gläser als solche ist nichts bekannt.

Das sogenannte Zirkonglas (Z-Siloxyd), das von der Zirkonglas-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., in den Handel gebracht wird, ist kein Glas im chemischen Sinne, sondern geschmolzener Quarz mit einer geringen Beimengung von Zirkonoxyd. Thomas[4]) gibt an, dass dieser Zusatz von etwa 0,75 pCt. in ausserordentlich günstiger Weise wirkt: während sonst das Quarzglas bei hohen Temperaturen sehr zur Entglasung neigt, d. h. aus dem dichten, amorphen in den lockeren, kristallinen Zustand übergeht und somit seine mechanische Festigkeit einbüsst, wird durch die Spuren Zirkonoxyd seine Widerstandsfähigkeit gegen mechanische wie chemische Einflüsse ganz wesentlich (bis zu 50 pCt.)

1) Herzfeld, D. R.-P. 289992 uud D. R.-P. 65282.
2) Vgl. Weiss u. Lehmann. Z. f. anorg. Ch. 65 (1909) 225.
3) Hartmann, Diss. München 1910
4) Thomas, Chem. Ztg. 36 (1912) 25.

erhöht. Der geringe Zusatz bewirkt eine weissliche Trübung und ein Undurchsichtigwerden des Quarzglases.

Von der trübenden Eigenschaft des Zirkonoxydes macht die Emailleindustrie Gebrauch. Die Zirkonerde wird hier als Ersatz des Zinnoxydes, des bisher hauptsächlich verwandten Trübungsmittels, herangezogen. War der Preis des Zinnoxydes sehr hoch gestiegen, so hatte die Emailleindustrie früher verschiedentlich zu Ersatzmitteln gegriffen, die wie Bleiverbindungen, arsenhaltige Antimonverbindungen usw. giftig waren. Demgegenüber sind nach Untersuchungen Kaestles[1]) Zirkonoxyd wie auch Zirkonsalze völlig ungiftig, was bei dem ausgedehnten Gebrauch von Emaille-Kochgeschirr wichtig ist. Von den sonstigen Eigenschaften des Zirkonoxyds sind bei seiner Heranziehung zur Emaillefabrikation die Säurebeständigkeit, die Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen, vor allem die schwere Reduzierbarkeit als günstig hervorzuheben. Stets soll nach Havas[2]) und Hartmann[3]) das Zirkonoxyd auch bei höherem Zusatz rein weisse Farbe zeigen, während Zinnoxydemaillen bei grösserem Gehalt an Zinnoxyd ebenso wie das als Trübungsmittel empfohlene Titanoxyd einen gelblichen Farbton aufweisen. Die schwere Reduzierbarkeit des Zirkonoxyds ist insofern von Bedeutung, als sich das Einbrennen einer Grundemailleschicht erübrigen soll. Zinnoxyd, das durch den Kohlenstoff des Eisenbleches und durch das Eisen selbst bei der Brenntemperatur leicht reduziert wird, muss vor einer direkten Berührung mit dem Metall geschützt werden. Da Zirkonoxyd sich bei den angewandten Temperaturen völlig indifferent verhält, so soll der Zirkonemaillesatz — auch mit Titanoxyd soll gleiches erreicht werden können — auf das Metall direkt aufgebrannt werden können und das um so eher, als die Grundemailleschicht nach den Untersuchungen von Mayer und Havas[4]) einen Ausgleich

1) Vgl. Weiss u. Lehmann, Z f. anorg. Ch 65 (1909) 226.
2) Havas, Diss Techn. Hochschule Karlsruhe 1910.
3) Hartmann, Diss. Techn. Hochschule München 1910.
4) Sprechsaal 1909, 497.

der verschiedenen Ausdehnung von Deckemaille und Eisen, wie früher allgemein angenommen wurde, gar nicht bewirkt. Der Fortfall der Grundemaille ermöglicht ausserdem nach Hartmann die Herstellung einer ganz dünnen Schicht, die haltbarer sein soll als dicke Glasuren. Für das Ausfindigmachen der richtigsten und günstigsten Arbeitsbedingungen bei einer Verwendung des Zirkonoxyds an Stelle des Zinnoxyds bedurfte es vieler und mühevoller Versuche. An einen blossen Austausch des Zinnoxyds durch das Zirkonoxyd im Sinne des D. R.-P. 189364 [1]) war nicht zu denken. Es mussten neue Emaillesätze gefunden und ausprobiert werden, da die altbewährten Zinnemaillesätze nur schwache Weisstrübung bei Einsetzen von Zirkonoxyd an Stelle des Zinnoxyds ergaben. Ebenso war die äussere Beschaffenheit des Zirkonoxyds nicht ohne Bedeutung. Hartmann fand, dass bei Benutzung des gewöhnlichen Oxydes — will man rein weisse Emaille, kommt natürlich nur gereinigtes, völlig eisenfreies Zirkonoxyd in Frage — im Grossbetriebe die Trübung infolge der punktförmigen Verteilung der kleinsten Teilchen weniger dicht und vollkommen war als die Zinnoxydtrübung. Daher verwandte er ein recht voluminöses, zartes Zirkonoxyd, das fabrikmässig hergestellt wurde, und erhielt nun völlig gleichmässige Trübung, doch hatte dieses Zirkonoxyd den Nachteil, infolge seiner Feinheit von dem Emaillesatz etwas gelöst zu werden, so dass es weniger ausgiebig war. Die günstigsten Erfolge erzielte er schliesslich nicht mit dem Oxyd, sondern mit einem auf besondere Weise dargestellten Borat [2]) des Zirkoniums.

Die Hauptverwendungsgebiete der Zirkonerde sind in vorliegendem behandelt worden. Daneben finden sich in der Literatur verstreut noch mancherlei Vorschläge und Angaben für eine Nutzbarmachung der Zirkonerde für Zwecke der Technik und Wissenschaft, die in folgendem kurz gestreift werden mögen.

---

1) Hillringhaus u. Heilmann, D. R.-P. 189364
2) Weiss, D. R.-P. 218316.

Reine Zirkonerde lässt sich nach Weiss[1]) vorteilhaft als weisse Anstrichfarbe benutzen: im Gegensatz zu Bleiweiss ist sie ganz ungiftig und unempfindlich gegen Schwefelwasserstoff; vor Zinkweiss, das oft gelblich wird, hat sie die stets rein weiss bleibende Farbe und hohe Deckkraft voraus. Vor allem ist ihre Haltbarkeit bei hohen Temperaturen, sowie Säuren und Laugen gegenüber unerreicht.

Untersuchungen von Scheurer u. Brylinski[2]), sowie Wengraf[3]) über eine etwaige Eignung von Zirkonsalzen zu Beizen in der Färberei haben zu dem Ergebnis geführt, dass einzelne Farbstoffe besser auf Zirkonbeize als auf Tonerde ziehen. Doch scheint die Zirkonbeize keinen grösseren Eingang in Färberei oder Zeugdruckerei gefunden zu haben. — Sonst kommen Zirkonsalze in der Färberei zum Beschweren der Seide[4]) als Ersatz für teure und den Stoff nachteilig beeinflussende Zinnsalze in Betracht. Zum Fixieren der Zirkonerde wurde Tränken der Gewebe mit kolloidaler Zirkonlösung und darauf folgendes Abscheiden in der Faser durch ein Fällungsreagenz empfohlen.

In kolloidaler Form ist das positiv geladene Zirkonhydroxyd nach Untersuchungen von Biltz u. Kröhnke[5]) geeignet, ebenso wie das Eisenhydroxyd, auf fäulnisfähige kolloidale Abwasserstoffe, die negativ gegen Wasser geladen sind, fällend zu wirken. Es wurde auf diese Weise eine völlige Klärung der Flüssigkeit erzielt. Dies Verhalten ist für die Frage der Abwasserreinigung nicht ohne Bedeutung.

In der Medizin findet Zirkonerde verschiedentlich Anwendung. Zirkonoxyd hat sich, dem Magen oder Darm einverleibt, nach Kaestle[6]) neben dem teueren Thoroxyd als ausgezeichnetes Mittel erwiesen, diese Organe für Röntgen-

1) Weiss, D. R.-P. 235495.

2) Scheurer u. Brylinki, Bull d. Ind.-Ges. v. Mühlhausen 67 (1897) 161.

3) Wengraf, Färberztg. 1914, Heft 14.

4) Vgl Böhm, D. Verw. d. selt. Erden, S. 44.

5) Biltz u. Kröhnke, B. d. d. Ch. Ges. 37, 1745.

6) Vgl. Weiss u. Lehmann, Z. f. anorg. Ch. 65 (1909) 228.

strahlen undurchlässig zu machen. Anderen Stoffen, die als kontrastbildendes Mittel empfohlen werden, wie Wismutsalze, Eisenoxyd, Bariumsulfat usw., soll die Zirkonerde nicht nur durch grössere Strahlenundurchlässigkeit, sondern auch durch vollständige Unangreifbarkeit (durch die Magensäfte usw.) und Ungiftigkeit überlegen sein. Kaestle fand, dass selbst lösliche Zirkonverbindungen (z. B. $ZrOCl_2$) keinerlei Schädigungen im Organismus hervorrufen. Sollen ihre physiologischen Wirkungen doch noch nicht einmal so gross wie die gleich grosser Mengen Kochsalzes sein. Die Zirkonerde kommt für diese röntgenologischen Zwecke unter dem Namen „Kontrastin“[1]) in den Handel. — Da Zirkonoxyd, in zartem, voluminösem Zustande hergestellt, ein vorzügliches austrocknendes Mittel sein soll, das infolge seiner chemischen Indifferenz und völligen Ungiftigkeit frei von Reizwirkung ist, so hat Weiss[2]) es als Streupulver für therapeutische Zwecke empfohlen. Um ihm gleichzeitig antiseptische Eigenschaften zu verleihen, soll es auch in Verbindung mit Salizilsäure, Phenol, Pyrogallussäure hergestellt werden. So soll pyrogallussaure Zirkonerde, dem Dermatol (pyrogallussaures Wismut) entsprechend, zur Wundbehandlung dienen.

Das Zirkonoxyd soll nach Weiss[3]) ferner ein gutes Poliermittel sein, da es bei möglichst feiner Verteilung und voluminöser Ausbildung gleichzeitig von grosser Härte ist und somit unter Aufwendung von verhältnismässig wenig Material ein leichtes und schnelles Polieren erfolgen kann.

Zum Schleifen eignet sich nach Weiss u. Lehmann[4]) besonders das Zirkonkarbid, das das Oxyd noch an Härte übertrifft.

Das Karbid vermag auch wie Diamant zum Glasschneiden zu dienen. Es ist Lehmann[5]) gelungen, Spiegelglasplatten bis zu 7 mm Dicke zu schneiden. Allerdings soll ein leichtes Splittern des Karbides ein Uebelstand sein.

---

1) Wortschutz Nr. 130630 der Elektr. Ges. Polyphos, München.
2) Weiss, D. R.-P. 237624.
3) Weiss, D R.-P. 230757.
4) Weiss u. Lehmann, Z. f. anorg Ch. 65 (1909) 224.
5) Lehmann, Diss. München, Tech. Hochsch. (1908)

Wie schon erwähnt, ist das Zirkonoxyd bei der Stahlgewinnung zu feuerfesten Auskleidungen der Oefen usw. verwendbar. Auch als Metall selbst scheint es berufen, in der Metallurgie eine wichtige Rolle zu spielen. Nach Lesmüller[1]) wird durch Zuschmelzen von weniger als ein Prozent Zirkonium zu anderen Metallen oder Legierungen wie Eisen, Kupfer, Aluminium, Bronze, Messing usw. die Zug- und Bruchfestigkeit dieser Metalle um ein Vielfaches erhöht. Grössere Mengen von Zirkonium sollen ausserdem gleichzeitig eine Vermehrung der Widerstandskraft gegen chemische Agentien bewirken. Das Zirkonium spielt hier offenbar eine ähnliche Rolle wie das Titan, das seiner stickstoffbindenden Eigenschaft wegen mit Vorteil anstelle des lediglich oxydierenden Aluminiums in die Metallurgie eingeführt wurde. Wie das Titan soll auch das Zirkonium in noch vollkommenerer Weise dem Stahl Sauerstoff und Stickstoff, die dessen Qualität ungünstig beeinflussen, entziehen; da das reine Zirkonmetall zu teuer ist, bedient sich die Technik des leichter und billiger herstellbaren Ferrozirkons für die Darstellung von Zirkonstahl.

Versuche zur Herstellung von Zirkonbronzen auf elektrolytischem Wege wurden von Kremann, Lorber, Maas[2]) gemacht. Sie gingen hierbei von der Tatsache aus, dass als solche schwer abscheidbare Metalle sich zuweilen in Form von Legierungen zur Abscheidung bringen lassen, z. B. Magnesium als Magnesium-Nickellegierung. Doch konnten weder aus weinsaurer alkalischer noch aus einfacher Chloridlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zink, Zinn oder Kupfer Zirkonlegierungen erhalten werden.

---

1) Lesmüller. D. R.-P. 231002.
2) Kremann, Lorber, Maas, Monatsh. f. Ch. 35 (1914) 581.

B. Hauptteil.

Die quantitative Analyse von Zirkoniummineralien.

Vorbemerkung:

Analytisches Verhalten des Zirkoniums.

Ziel der vorliegenden Untersuchung.

In seinem analytischen Verhalten steht das Zirkonium zwischen den seltenen Erden im engeren Sinne und dem Thorium. Es unterscheidet sich zunächst von den Gliedern der Cerit- und Yttererdengruppe, ebenso auch vom Thorium dadurch, dass sein Oxalat in Oxalsäure löslich ist (von den ersteren ausserdem noch durch die Löslichkeit seines Oxalats in Alkalioxalaten). Hieraus ergibt sich die Unmöglichkeit, das Zirkonium durch Oxalsäure von anderen Elementen wie Eisen oder Aluminium zu trennen, ein Verfahren, das bei den seltenen Erden in engerem Sinne ohne weiteres zum Ziele führt. Dasselbe gilt für das Verhalten des Zirkoniums gegen Flussäure und Fluoride, deren Einwirkung, wie bekannt, ebenfalls zu löslichen Komplexen führt. Neben dieser Neigung zur Komplexbildung ist für die Lösungen der Zirkoniumsalze in hohem Masse charakteristisch ihre leichte Hydrolysierbarkeit. So kann z. B. das neutrale Chlorid $ZrCl_4$ nur auf trockenem Wege erhalten werden, während in wässriger oder auch salzsaurer Lösung stets Ionen $ZrO^{\cdot\cdot}$ oder $Zr_2O_3^{\cdot\cdot}$ enthalten sind. Komplizierter noch liegen die Verhältnisse in den Lösungen der Sulfate, die je nach den Bedingungen

der Konzentration und Temperatur zur Bildung und Ausscheidung der verschiedensten basischen Sulfate führen. Die Kenntnis dieser recht verwickelten Verhältnisse ist besonders durch die Arbeiten von Ruer[1]) und von Hauser[2]) gefördert worden. Auf dieser Neigung zur hydrolytischen Spaltung beruht die Fällbarkeit des Zirkoniums mit Thiosulfaten) wodurch basische Thiosulfate niedergeschlagen werden. Diese Reaktion teilt das Zirkonium mit anderen schwach basischen Elementen, wie dem Aluminium, dem Titan und dem Thorium. Da Eisen durch Thiosulfat nicht gefällt wird, so hat man die Abscheidung des Zirkoniums durch Thiosulfat für eine Trennung vom Eisen vorgeschlagen. Ferner ist das Zirkonium gekennzeichnet durch eine besonders ausgebildete Fähigkeit zur Bildung von Gelen und Solen. Der kolloidale Charakter vieler Fällungen aus zirkoniumhaltigen Lösungen erklärt die Erscheinung, dass solche Fällungen vielfach andere Stoffe aus der Lösung „mitreissen". Diese Tatsache ist für die Analyse der Zirkoniumverbindungen von allergrösster Bedeutung. Nicht nur gibt sie bei Fällung mit Alkalien Veranlassung zur Bildung von recht beständigen Absorptionsverbindungen des Hydroxydes mit den Alkalimetallen — die als Zirkoniate bekannten Alkaliverbindungen dürften sämtlich als Adsorptionen zu betrachten sein —, sondern sie beeinflusst auch die Trennbarkeit des Zirkoniums vom Eisen in ungünstiger Weise, insofern Ferriionen, in geringerem Masse auch Ferroionen mitgefällt werden. Diese Erscheinung ist in der vorliegenden Untersuchung mit besonderer Aufmerksamkeit verfolgt worden. Als spezielles Fällungsreagenz für das Zirkonium ist in letzter Zeit vorzugsweise Natriumphosphat benutzt worden. Das basische Zirkoniumphosphat, das aus Zirkoniumlösungen durch Zusatz von Alkaliphosphaten als schleimiger Niederschlag ausfällt, ist auch in verhältnismässig stark saurer Flüssigkeit fast völlig unlöslich. In der Literatur finden sich eine Reihe

1) Ruer, Z. f. anorg. Ch. 42 (1904) 88 und ebenda 46 (1905) 449.

2) Hauser, Ber. d. d. ch. Ges. 37 (1904) 2024; Z. f. anorg. Ch. 45 (1905) 185, ebenda 54 (1907) 196 und 53 (1907) 74; Journ f. prakt. Ch. 76 (1907) 363.

von Angaben über die Abscheidung des Phosphats; doch sind dieselben durch keine gründlichen Versuche gestützt, so dass die analytische Sicherheit dieses Verfahrens bisher in Frage stand. In der vorliegenden Untersuchung wird daher Gewicht darauf gelegt, die Bedingungen, unter denen man Zirkoniumphosphat quantitativ fällen und es von den Phosphaten anderer Elemente, insbesondere des Eisens und Aluminiums, trennen kann, völlig klarzulegen und auch die Weiterbehandlung des Niederschlages, d. h. seine Ueberführung in wägbare Form, nämlich in das Oxyd, zu einer brauchbaren Methode zu gestalten.

Als Ziel der Untersuchung sollte ein Verfahren ausgearbeitet werden, das die Analyse der Rohmaterialien, die heute in der Technik benutzt werden, nämlich der Rohzirkonerde und des Zirkons auf einen wissenschaftlich begründeten Boden stellt. Dies erschien umso notwendiger, als der Zirkoniumgehalt der Rohzirkonerde als Grundlage für die Bewertung dieses Materials im Handel usw. genau bestimmt werden muss. Die bisherigen praktischen Erfahrungen haben aber gezeigt, dass solche Bestimmungen in der Hand verschiedener Analytiker vielfach zu erheblich von einander abweichenden Resultaten geführt haben, offenbar eine Folge ungenügend ausgearbeiteter Methoden.

Es wird zunächst ein kurzer Ueberblick über den Gang der Untersuchung gegeben:

Gang der Untersuchung.

I. Abscheidung und Bestimmung des Zirkoniums bei Abwesenheit anderer Stoffe.
   1. Fällung mit Natronlauge,
   2. Fällung mit Thiosulfat,
   3. Fällung mit Phosphat,

II. Abscheidung und Bestimmung des Zirkoniums bei Gegenwart von Eisen, Aluminium und Titan unter Verwendung von Ammoniumphosphat.
   1. Trennung vom Eisen,
   2. Trennung vom Aluminium.
   3. Trennung vom Titan.

III. Gang der Analyse der natürlichen Rohzirkonerde nach der Phosphatmethode.
   1. Aufschluss,
   2. Verarbeitung des Aufschlusses.

IV. Praktische Anwendung der Phosphatmethode auf Analysen von Zirkon und Rohzirkonerde.

Anhang. Die Analyse der natürlichen Zirkonerde nach der Weinsäuremethode.

I. Abscheidung und Bestimmung des Zirkoniums bei Abwesenheit anderer Stoffe.

Die Ausfällung des Zirkoniums geschah aus Lösungen von genau bekanntem Zirkoniumgehalt. Diese wurden folgendermassen hergestellt: es wurde ein annähernd reines Zirkonoxychlorid ($ZrOCl_2 . 8H_2O$) von der Firma Wesenfeld, Dicke u. Co. in Barmen zur Entfernung jeglicher Spuren von Verunreinigungen wiederholt aus heisser, starker Salzsäure umkristallisiert. Von diesem reinsten Salz wurde eine etwa $^1/_5$ normale Lösung durch Auflösen von 16 g in 1000 ccm Wasser bereitet. Zur Herstellung einer Sulfatlösung wurde die gleiche Chloridmenge durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Nebel in Sulfat verwandelt. Da die wässrigen verdünnten Lösungen, besonders die des Sulfats, leicht hydrolytisch gespalten und daher unter Abscheidung basischer Verbindungen getrübt werden, so muss man für einen bestimmten Gehalt an freier Säure sorgen. Kremann, Lorber, Maas[1]) haben gefunden, dass eine haltbare Sulfatlösung auf 1,0 Mol $Zr(SO_4)_2$ zweckmässig 1,25 Mol freie Schwefelsäure enthält, während

---

1) Kremann, Lorber, Maas, Monatsh. f. Ch 35 (1914) 581.

eine 1-molare $ZrOCl_2$-Lösung auch als solche lange Zeit unverändert bleibt. Es wurde daher der etwa $^1/_5$ normalen Sulfatlösung ein Gehalt von 0,6 pCt. freier Schwefelsäure und zur Sicherheit ebenfalls der etwa $^1/_5$ normalen Chloridlösung ein Gehalt von 0,5 pCt. freier Salzsäure gegeben. Die Lösungen blieben auf diese Weise bis zum völligen Verbrauch stets klar. — Zur genauen Ermittlung des Zirkonoxydgehalts wurden bestimmte Volumina (50 ccm) abpippetiert, das Zirkonium in der Hitze mit Ammoniak gefällt, abfiltriert, heiss ausgewaschen, verascht und auf dem Gebläse geglüht. Von der Sulfatlösung wurden ausserdem 50 ccm in einer Platinschale zur Trockne gedampft, der Rückstand durch Glühen in Zirkonoxyd umgewandelt und gewogen. Die Chloridlösung lässt sich durch direktes Eindampfen und Verglühen des Rückstandes nicht bestimmen, da das Chlorid etwas flüchtig ist.

1. Fällung mit Natronlauge.

200 ccm einer verdünnten Zirkonchloridlösung, enthaltend 0,3206 g Zirkonoxyd, wurden in der Siedehitze mit 5 ccm einer 5 proz. Natronlauge gefällt, der Niederschlag heiss abfiltriert, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, im Platintiegel verascht, auf dem Gebläse geglüht und gewogen.

	angewandt ZrO_2 g	gefunden ZrO_2 g	Differenz ZrO_2 g	Differenz $^0/_0$ ZrO_2
1.	0,3206	0,3245	+ 0,0039	+ 1,22
2.	0,3206	0,3254	+ 0,0048	+ 1,50

Der um mehr als 1 pCt. zu hohe Wert ist auf einen Alkaligehalt des Glühproduktes zurückzuführen. Schon Hermann[1]) gibt an, dass bei Fällung mit Alkalien die

1) Journ. f. prakt. Chem. 31 (1844) 79.

Zirkonerde stets einige Prozente Alkali aufnimmt, die sich durch Waschen nicht entfernen lassen. Die grosse Absorptionsfähigkeit des Zirkonhydroxydes, das ganz den Charakter eines Hydrogels hat, ist bekannt. Wie Natrium- und Kaliumhydroxyd hält es nach Hauser und Herzfeld[1]) besonders die komplexen zweiwertigen Basen $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ und die entsprechenden Kadmium- und Zinkverbindungen fest. Das Kupferammoniumhydroxyd soll auch bei grösster Verdünnung unter intensiver Blaufärbung des Gels vollständig absorbiert werden. Wedekind und Reinboldt[2]) untersuchten das Adsorptionsvermögen des Zirkonhydroxydhydrogels für Jod, Ammoniak, Borsäure und Phosphorsäure näher.

Zur alkalifreien Abscheidung des Zirkoniums ist nach Hornberger[3]), Bailey[4]) u. a. ein Wiederauflösen des Niederschlages in Säure und darauffolgendes Fällen durch Ammoniak erforderlich. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

	angewandt ZrO_2 g	gefunden ZrO_2 g.	Differenz ZrO_2 g	Differenz % ZrO_2
1.	0,3206	0,3218	+ 0,0012	+ 0,37
2.	0,3206	0,3222	+ 0,0016	+ 0,50

Da der Wert immer noch etwas zu hoch war, wurde bei einigen weiteren Bestimmungen das mit Natronlauge und Ammoniak gefällte Zirkonhydroxyd nochmals in Salzsäure gelöst und ein zweites Mal mit Ammoniak gefällt:

1) Hauser u. Herzfeld bei R. J. Meyer und O Hauser. Die Analyse der selt Erden und Erdsäuren, Stuttgart 1912, S. 141.

2) Wedekind und Reinboldt, Bericht d. d. chem. Gesellsch. 47 (1914) 2142.

3) Hornberger, L. A. 181 (1876) 233.

4) Bailey, Ch. N. 60 p. 6; Z. f. analyt. Ch. 29 (1890) 743.

	angewandt ZrO_2 g	gefunden ZrO_2 g	Differenz ZrO_2 g	Differenz % ZrO_2
1.	0,3206	0,3210	+ 0,0004	+ 0,12
2.	0,3206	0,3209	+ 0,0003	+ 0,09

Auf diese Weise wurden also Werte erhalten, die etwa innerhalb der Fehlergrenzen blieben.

Es ist daher bei Abscheidung des Zirkoniums mit Natronlauge ein mindestens zweimal wiederholtes Auflösen des Hydroxyds mit Säure und Fällen mit Ammoniak notwendig.

Was die Wiederauflösung des in der Hitze durch Natronlauge bezw. Ammoniak gefällten Zirkonhydroxyds betrifft, so erfolgte diese stets vollständig und glatt, wenn auch bisweilen langsam und erst nach einigem Kochen. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen geben Weiss und Lehmann[1]) an, dass nur in der Kälte gefälltes Hydroxyd in Säuren wieder gelöst werden könne. Für vorteilhaft wurde es befunden, das zu lösende Hydroxyd direkt vom Filter in verdünnte Salzsäure hineinzuspritzen und es nicht erst zu einer Suspension in Wasser kommen zu lassen, da so am schnellsten Lösung eintrat.

Bei Fällung des Zirkoniums mit Natronlauge aus Sulfatlösungen wurde kein Unterschied gegenüber der Fällung aus Chloridlösungen gefunden.

2. Fällung mit Thiosulfat.

Das Zirkonium wurde aus neutralen oder schwach sauren, stark verdünnten Lösungen durch Kochen mit konzentrierter Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der entstehenden schwefligen Säure quantitativ ausgefällt. Im Filtrat waren durch Ammoniak ebensowenig wie durch

1) Weiss und Lehmann, Z f. anorg. Ch. 65 (1909) 191.

Natriumphosphat irgendwelche Spuren von Zirkonium nachzuweisen. Die Fällung ist also eine vollständige. Für die Behandlung des mit Schwefel vermengten Niederschlages und die Bestimmung des Zirkoniums in ihm finden sich etwas von einander abweichende Angaben. Hermann[1]) zersetzt den Niederschlag durch heisse, verdünnte Salzsäure, filtriert vom zurückbleibenden Schwefel ab und fällt in der klaren Lösung das Zirkonium mit Ammoniak. Dittrich und Freund[2]) veraschen ihn direkt mit dem Schwefel zusammen und wägen ihn als Zirkonoxyd. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob beide Wege, das etwas umständliche Zersetzen durch Salzsäure und das bequeme direkte Veraschen, zu demselben Ergebnis führten.

400 ccm der schwach sauren (Säuregehalt etwa 0,06 pCt. Salzsäure), verdünnten Zirkoniumchloridlösung, entsprechend 0,3114 g Zirkoniumoxyd, wurden in der Siedehitze mit etwa 10 ccm einer heissen, gesättigten Natriumthiosulfatlösung versetzt, bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure gekocht und nach Absetzen des Niederschlages heiss filtriert. Der Niederschlag wurde gründlich ausgewaschen, was bei Anwendung siedend heissen Wassers, mit dem man ihn stets bedeckt hält, leicht gelingt und schnell von statten geht. In der Kälte und an der Luft wurde er bald schleimig und schlecht filtrierbar. Nach Auswaschen wurde er vom Filter in eine tiefe Porzellanschale gespritzt. Wenn sich der Niederschlag zuweilen durch Abspritzen nicht völlig entfernen liess, wurde auch das Filter in die Porzellanschale gegeben. Hier wurde er durch Salzsäure zersetzt. Da er ziemlich schwer zersetzbar war — nach Erhitzen mit verdünnter Salzsäure enthielt der Rückstand bisweilen neben dem Schwefel noch kleine Mengen von Zirkonium —, wurde er mit konzentrierter Salzsäure unter aufgedecktem Uhrglase 10 bis 15 Minuten gekocht, der Rückstand abfiltriert und nach Auswaschen nochmals mit Salzsäure ausgekocht. Der jetzt bleibende Rückstand bestand nur noch

1) Hermann, Journ. f. prakt. Ch. 77 (1866) 331.
2) Dittrich und Freund, Z. f. anorg. Chemie 65 (1908) 340.

aus Schwefel und eventuell Filtermasse und liess sich restlos veraschen. Die salzsaure, durch organische aus dem Filter stammende Zersetzungsprodukte oft braun gefärbte Lösung wurde in der Kälte mit Ammoniak abgestumpft, und darauf in der Siedehitze das Zirkonium mit Ammoniak ausgefällt. Eine eventuelle Braunfärbung des Niederschlages, die beim Glühen verschwand, hatte keinen Einfluss auf das Endresultat.

	angewandt ZrO_2 g	gefunden ZrO_2 g	Differenz ZrO_2 g	Differenz % ZrO_2
1.	0,3114	0,3106	— 0,0008	— 0,26
2.	0,3114	0,3110	— 0,0004	— 0,13

Bei Befolgung dieses Weges wurde demnach der Zirkoniumgehalt der Ausgangslösung annähernd quantitativ wiedergefunden. — Auch bei Benutzung von Zirkoniumsulfatlösungen wurden auf diese Weise gute Werte erhalten:

	angewandt ZrO_2 g	gefunden ZrO_2 g	Differenz ZrO_2 g	Differenz % ZrO_2
1.	0,3238	0,3233	— 0,0005	— 0,15
2.	0,3238	0,3230	— 0,0008	— 0,25

Statt den durch Fällung mit Natriumthiosulfat erhaltenen Niederschlag durch Salzsäure zu zersetzen, wurde er nunmehr direkt verascht und auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht:

	angewandt ZrO_2 g	gefunden ZrO_2 g	Differenz ZrO_2 g	Differenz % ZrO_2
1.	0,3114	0,3146	+ 0,0032	+ 1,03
2.	0,3114	0,3151	+ 0,0037	+ 1,19

Die gefundenen Werte waren also zu hoch. Das Glühprodukt konnte also entweder noch Schwefel in irgend einer Form (etwa als Oxysulfid) enthalten oder es schloss Alkalimetall infolge Adsorption bei der Fällung ein. Die Prüfung auf Schwefel ergab nach Schmelzen der Probe mit Soda und etwas Salpeter einen deutlichen Niederschlag von Bariumsulfat.

Daraufhin wurde, um die Adsorption von Natrium jedenfalls auszuschliessen, in einigen weiteren Bestimmungen die Fällung nicht mit Natriumthiosulfat, sondern mit Ammoniumthiosulfat ausgeführt und dann direkt verascht:

	angewandt ZrO_2 g	gefunden ZrO_2 g	Differenz ZrO_2 g	Differenz % ZrO_2
1.	0,3216	0,3250	+ 0,0036	+ 1,12
2.	0,3216	0,3256	+ 0,0040	+ 1,24

Da auch bei völliger Abwesenheit von Alkaliionen wieder dieselben hohen Werte gefunden wurden und im Glühprodukt ebenfalls Schwefel nachgewiesen werden konnte, so ergab sich, dass das direkte Verglühen des Thiosulfatniederschlages nicht statthaft ist. Wie folgende Versuche zeigen, wird der Fehler etwas kleiner, wenn man nach dem Veraschen unter Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat glüht:

	angewandt ZrO_2 g	gefunden ZrO_2 g	Differenz ZrO_2 g	Differenz % ZrO_2
1.	0,3216	0,3228	+ 0,0012	+ 0,37
2.	0,3216	0,3236	+ 0,0020	+ 0,62

Doch lässt sich der Schwefel auch auf diese Weise nicht völlig beseitigen; noch weniger ist das der Fall beim Erhitzen im Ammoniakstrom statt mit Ammoniumkarbonat.

Zur Erzielung genauer Resultate scheint daher die etwas umständliche Zersetzung des Thiosulfatniederschlages durch Salzsäure und Fällung des Zirkoniums mit Ammoniak unumgänglich zu sein.

3. Fällung mit Phosphat.

Der durch Alkaliphosphat in Zirkoniumlösungen entstehende Niederschlag zeichnet sich durch seine ausserordentlich schwere Löslichkeit in Mineralsäuren aus. Noyes, Bray und Spaer[1]) empfehlen daher, den qualitativen Nachweis des Zirkoniums mittels Phosphorsalzes in schwefelsaurer Lösung vorzunehmen. Nach Biltz und Mecklenburg[2]) ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion in salz- oder salpetersaurer Lösung noch grösser; sie erhielten in einer Zirkoniumlösung, deren Molarität von ZrO_2 0,0005 betrug, bei Gegenwart von starker Salzsäure oder Salpetersäure noch einen deutlichen Niederschlag, während die Reaktion in 0,00025-molarer Lösung unsicher wurde. Für die quantitative Ausfällung geringer Mengen Zirkoniums aus schwefelsaurer Lösung benutzte Hillebrand[3]) Natriumphosphat bei Gesteinsanalysen; noch 0,02 pCt. Zirkonium sollte mit Sicherheit bestimmt werden können. Die Lösung enthielt etwa 1 pCt. freie Schwefelsäure, war also verhältnismässig schwach sauer. Doch gibt Hillebrand an, dass eine obere zulässige Grenze noch nicht festgestellt sei. Ruff und Lauschke[4]) bedienten sich gleichfalls 10 proz. Natriumphosphatlösung zur Abscheidung des Zirkoniums bei Zirkonerdeanalysen. Nähere Angaben über die Säurekonzentration machten sie nicht. Der durch Alkaliphosphatlösung erhaltene Zirkoniumniederschlag soll nun nach dem Glühen keine konstante Zusammensetzung haben, also nicht der Formel eines Pyro-

---

1) Noyes, Bray und Spaer, J Am. Ch. Soc. 30 (1908) 516.
2) Biltz u Meklenburg, Z. f angew. Ch. 25 (1912) 2110.
3) Hillebrand-Wilke-Dörfurt, D. Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine. Leipzig 1910, S. 144
4) Ruff und Lauschke, Z f. anorg. Ch. (1914) 199.

phosphats entsprechen, so dass man den Zirkonoxydgehalt erst unter Zuhilfenahme eines unter gleichen Verhältnissen empirisch bestimmten Faktors, mit dem man die gewogene Pyrophosphatmenge multipliziert, berechnen soll. Hillebrand bestimmte für seine sehr geringen Zirkoniummengen den Faktor 51,8, Ruff u. Lauschke mußten den Faktor 42,5 wählen. Es bedeutet diese Art der Bestimmung natürlich einen Notbehelf, der einer allgemeineren Anwendung der Methode hinderlich ist.

Von Wichtigkeit war es also: erstens festzustellen, bis zu welcher Säurekonzentration man gehen darf, um noch eine quantitative Ausfällung des Zirkoniums zu erhalten, und zweitens das als Phosphat gefällte Zirkonium in ein Endprodukt von konstanter Zusammensetzung d. h. in das Oxyd überzuführen, um sich von einem Korrektionsfaktor unabhängig zu machen.

a) Zulässige Säurekonzentration bei der Fällung mit Phosphat.

Zur Ermittelung der für eine quantitative Ausfällung des Zirkoniums als Phosphat höchst zulässigen Säurekonzentration wurde folgendermassen verfahren: zu je 50 ccm der Zirkoniumchloridlösung von bekanntem Zirkoniumgehalt wurden in einer Reihe von Versuchen abgemessene, jedesmal grössere Mengen konzentrierter Salzsäure bzw. Schwefelsäure gegeben, die Lösung auf 190 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit 10 ccm Ammoniumphosphatlösung[1]) (1 : 10) versetzt, 5 Minuten bei Wasserbadtemperatur stehen gelassen und heiss filtriert. Nach Auswaschen des Niederschlages mit heissem, schwach säurehaltigem Wasser wurde das Filtrat auf 100 ccm eingeengt, schwach ammoniakalisch gemacht und gekocht. Die geringen Mengen sich abscheidenden Zirkoniumphosphats wurden abfiltriert, verascht, auf

1) Nicht Natriumphosphatlösung, um kein von dem Niederschlage absorbierbares Alkali in die Flüssigkeit zu bringen.

dem Gebläse geglüht und gewogen. Der Zirkonoxydgehalt des Glühproduktes wurde mit Hilfe des von Hillebrand für kleine Zirkoniumphosphatmengen benutzten Faktors 51,8 berechnet.

1. Salzsaure Lösungen.
(angewandt 0,3216 g ZrO_2).

Säuregehalt			In Lösung gebliebene Mengen		
ccm konz. HCl (s.G. 1,12) auf 200 ccm Lg.	Gew.Proc. HCl in 100 ccm	Normalität	Geglühtes Phosphat g	ZrO_2 g	% des angew. ZrO_2
5	0,6	0,1	—	—	—
7	0,8	0,2	—	—	—
10	1,2	0,3	Spur	—	—
20	2,3	0,6	„	—	—
30	3,5	1,0	0,0008	0,0004	0,12
50	5,9	1,5	0,0010	0,0005	0,16
80	9,5	2,6	0,0027	0,0014	0,44

2. Schwefelsaure Lösungen.
(angewandt 0,3216 g ZrO_2).

Säuregehalt			In Lösung gebliebene Mengen		
ccm konz. H_2SO_4 (s.G. 1,840) auf 200 ccm Lg.	Gew.Proc. H_2SO_4 in 100 ccm	Normalität	Geglühtes Phosphat g	ZrO_2 g	% des angew. ZrO_2
1	0,88	0,18	—	—	—
1,5	1,32	0,27	Spur	—	—
3,5	3,08	0,63	0,0010	0,0005	0,16
6	5,27	1,08	0,0010	0,0005	0,16
8	7,04	1,44	0,0014	0,0007	0,23
10	8,80	1,80	0,0017	0,0009	0,28

Diese Zahlen zeigen, dass bei einer Säurekonzentration bis etwa 3,5 pCt. HCl (1-normal) und 3,0 pCt. H_2SO_4 (0,6-normal) ein Verlust bei der Fällung nicht zu befürchten ist.

b) Ueberführung des Zirkoniumphosphats in Oxyd.

Dass die Zusammensetzung des geglühten Phosphatniederschlages wechselt und der Formel eines Pyrophosphats ZrP_2O_7 nicht konstant entspricht, konnte durch folgende Versuche bestätigt werden:

Aus einer schwach salzsauren (Säuregehalt 0,09 pCt. HCl) Zirkoniumchloridlösung wurde in der Siedehitze durch 10 proz. Ammoniumphosphatlösung das Zirkonium quantitativ gefällt, der Niederschlag heiss filtriert, nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Platintiegel verascht und auf dem Gebläse geglüht. Eine entsprechende Fällung wurde mit Zirkoniumsulfatlösung in schwach schwefelsaurer (0,5 pCt. Schwefelsäuregehalt) Lösung ausgeführt.

a) Zirkoniumchloridlösung:

	Angew. ZrO_2 g	Geglühtes Phosphat g	ZrO_2 entsprech. Pyrophosphat berechnet	Differenz	Korrektionsfaktor
1.	0,1557	0,3127	0,1448	— 0,0109 (— 7,0 %)	49,79
2.	0,1557	0,3139	0,1458	— 0,0099 (— 6,36 %)	49,60

b) Zirkoniumsulfatlösung:

1.	0,1728	0,3238	0,1504	— 0,0224 (— 12,96 %)	53,36
2.	0,1728	0,3252	0,1510	— 0,0218 (— 12,62 %)	53,14

Wie ersichtlich, erhielt man bei Berechnung des Zirkoniumoxyds aus dem Glühprodukt unter der Annahme, dass dieses der Formel des Pyrophosphates ZrP_2O_7 mit 46,44 pCt. ZrO_2 entsprach, grosse Differenzen gegenüber der ange-

wandten Zirkoniumoxydmenge. Da aber diese angewandte Zirkoniumoxydmenge bei der schwachen Säurekonzentration der Lösungen quantitativ ausgefällt worden war und das Glühprodukt demnach bei Anwendung von Chloridlösungen im Durchschnitt 49,69 pCt. ZrO_2 und bei Anwendung von Sulfatlösungen 53,25 pCt. ZrO_2 enthalten musste, so konnte es nicht die Zusammensetzung des Pyrophosphates ZrP_2O_7 haben.

Zur Berechnung der Zirkoniumoxydmenge hätte man also in vorliegenden Fällen das Gewicht des Glühproduktes mit dem Faktor 0,497 bzw. 0,533 multiplizieren müssen. Der Korrektionsfaktor von Hillebrand (0,518) kommt diesen Verhältnissen nahe, während der von Ruff und Lauschke angegebene (0,125) viel zu niedrig ist. Schon aus dem Grunde, dass die Zusammensetzung des geglühten Phosphats mit der Natur des in Lösung befindlichen Anions schwankt, ist die Anwendung eines solchen Faktors überhaupt bedenklich und für genauere Analysen entschieden zu verwerfen. Man musste daher dahin streben, den Phosphatniederschlag durch geeignete Behandlung in Oxyd überzuführen und dieses zur Wägung zu bringen.

Hillebrand[1]) wies schon darauf hin, dass man bei Vorliegen grösserer Zirkoniummengen das Phosphat mit Soda schmelzen, die Schmelze mit Wasser auslaugen, den Rückstand mit Kaliumbisulfat aufschliessen und so das Zirkonium aus der Lösung mit Ammoniak fällen und als ZrO_2 wägen könnte. Auch Dittrich und Pohl[2]) schmelzen bei der Trennung von Eisen, Aluminium, Titan und Zirkonium bei Gegenwart von Phosphorsäure den veraschten Niederschlag mit Aetznatron im Silbertiegel, laugen die Schmelze mit Wasser aus, wodurch Aluminium und Phosphorsäure an Natrium gebunden in Lösung gehen, während Zirkonium, Eisen und Titan als unlösliche Oxyde zurückbleiben und mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und frei von Phosphor-

1) Hillebrand-Wilke-Dörfurt, Die Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine, Leipzig 1910 S. 44.

2) Dittrich u. Pohl, Z. f. anorg. Ch. 43 (1905) 236.

säure weiter von einander getrennt werden können. Die hier vorgeschlagenen Operationen sind jedenfalls ziemlich umständlich. Ausserdem wird bei der Schmelzung das Analysenprodukt durch das Material des Tiegels nicht unwesentlich verunreinigt und der Gang der Analyse erschwert und kompliziert.

Die Versuche, die ich zur Entfernung der Phosphorsäure aus dem gefällten Zirkoniumphosphat anstellte, haben nun gezeigt, dass es gar nicht erforderlich ist, Schmelzoperationen zu diesem Zwecke anzuwenden, dass vielmehr **schon bei Kochen mit mässig verdünnter Natronlauge** die Phosphorsäure entfernt und das Zirkonium in Hydroxyd umgewandelt werden kann.

Ich verfuhr dabei folgendermassen:

Der abfiltrierte und ausgewaschene, noch feuchte Phosphatniederschlag wurde vom Filter mit heissem Wasser in eine etwa 300 bis 350 ccm fassende Platinschale gespritzt, das Flüssigkeitsvolumen auf etwa 200 ccm gebracht und darin 10 bis 12 g reines Aetznatron gelöst. Bei bedecktem Uhrglas wurde der Niederschlag in der Lauge etwa zehn Minuten durchgekocht, die Flüssigkeit mit heissem Wasser auf etwa 300 ccm verdünnt, heiss filtriert und der Niederschlag nach flüchtigem Auswaschen nochmals vom Filter in die Schale zurückgespritzt. Das Flüssigkeitsvolumen wurde wieder auf 200 ccm gebracht, 8 bis 10 g Aetznatron darin aufgelöst und abermals 10 Minuten gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser wurde heiss filtriert und der Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Alsdann wurde er vom Filter in ein Becherglas gespritzt, in dem sich bereits 30 ccm konzentrierte Salzsäure befanden, und durch Erhitzen vollständig in Lösung gebracht. Bei genauer Befolgung dieser Arbeitsweise gelang die Trennung des Zirkoniums von der Phosphorsäure stets.

Das gute Gelingen der Zersetzung des Phosphatniederschlages durch Behandeln mit Natronlauge hängt von verschiedenen Umständen ab: gealterte, über Nacht stehen gelassene Niederschläge wurden nicht vollständig zersetzt. Es

blieb alsdann selbst nach Kochen mit 20proz. Natronlauge bei Lösen in Salzsäure noch ein unlöslicher kleiner Rückstand, der als Zirkoniumphosphat identifiziert wurde. Auf dem Wasserbade von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers befreite, doch noch ein wenig feuchte Niederschläge wurden ebenso leicht wie die völlig nassen Niederschläge zersetzt. Nach vollständigem Trockendampfen auf dem Wasserbade waren die Niederschläge dagegen schwerer zersetzbar. In einigen Fällen wurde auch schon mit 5proz. Natronlauge völlige Zersetzung erreicht. Doch gelangte man unter diesen Verhältnissen häufiger zu Gleichgewichten, die eine weitere Zersetzung des Phosphates mit verdünnteren Laugen verhinderten. Es hat sich zur Vermeidung von Misserfolgen als zweckmässig herausgestellt, eine 7- bis 8proz. Lauge zu wählen, und, um stets sicher zu gehen, die Operation zu wiederholen. Eine noch stärkere Lauge (von 15 bis 20 pCt. NaOH) anzuwenden, ist nicht ratsam, weil das aus dem Zirkoniumphosphat sich bildende Zirkoniumhydroxyd in starken Alkalien nicht ganz unlöslich ist. Eine geringe Löslichkeit war selbst schon bei Anwendung 5proz. Natronlauge festzustellen. Es zeigte sich nämlich, dass das alkalische Filtrat nach dem Abkühlen und längerem Stehen eine kleine, flockige Abscheidung von Zirkoniumphosphat enthielt. Ueber die Grössenordnung dieser Fehlerquelle geben einige Bestimmungen Auskunft:

Aus einer schwach salzsauren (0,6 pCt. HCl enthaltenden) Zirkoniumchloridlösung von bekanntem Gehalt an ZrO_2 wurde das Zirkonium als Phosphat in der Hitze ausgefällt und mit Laugen verschiedener Konzentration durch zweimaliges je 10 Minuten langes Kochen zersetzt. Die alkalischen Filtrate mitsamt dem Waschwasser wurden mit Salzsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade eingeengt, ammoniakalisch gemacht, gekocht und die geringen Mengen des ausfallenden Phosphatniederschlages abfiltriert, geglüht und gewogen. Bei den hier in Frage kommenden kleinen Zirkoniumphosphatmengen erschien es zulässig, das Gewicht des geglühten Niederschlages mit dem Korrektionsfaktor 0,5

zu multiplizieren und ihn so in ZrO_2 umzurechnen. Die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Konzentration der Lauge (% NaOH)	angew. ZrO_2 g	gefunden geglüht. Phosphat g	berechn. ZrO_2 g	% d. angew. ZrO_2 Menge lösl. in NaOH.
5	0,2857	0,0012	0,0006	0,21
10	0,3216	0,0021	0,0011	0,34
20	0,2857	0,0096	0,0048	1,68

Bei Anwendung von 6- bis 8proz. Natronlauge ist also mit einem kleinen Verlust von 0,2 bis 0,3 pCt. ZrO_2 zu rechnen, eine Fehlerquelle, die bei der Analyse nicht vernachlässigt werden darf.

Der Gedanke lag nahe, das Zirkoniumphosphat für die Natronlauge dadurch leichter angreifbar zu machen, also mit verdünnterer Lauge auszukommen, dass man es in eine lösliche Komplexverbindung durch Oxalsäure, Ammoniumoxalat oder Ammoniumkarbonat überführte. Es wurden in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt, auf die jedoch nicht näher eingegangen sei, weil sie gezeigt haben, dass wesentliche Vorteile mit einer solchen Arbeitsweise nicht verbunden sind. Die Zersetzung des Phosphats wurde zwar unter solchen Umständen etwas beschleunigt, doch stellte sich als Hauptnachteil heraus, dass die erhaltenen Hydroxydniederschläge meist sehr schleimig und kaum filtrierbar waren.

Bei Befolgung des geschilderten Verfahrens, d. h. Fällung mit Ammoniumphosphat[1]), zweimaliger Zersetzung mit Natronlauge, Lösung des so erhaltenen Hydroxyds in Salzsäure und endgültiger Fällung mit Ammoniak, wurden nun folgende Resultate erhalten:

1) Es wurde auch ferner Ammoniumphosphat benutzt, weil sich der Niederschlag besser filtrierbar erwies als der durch Natriumphosphat erhaltene.

a) Zirkoniumchloridlösung.

	Angew. ZrO_2	Gef. ZrO_2 g mit NH_3 einmal gefällt	Differenz	Gef. ZrO_2 g mit NH_3 zweimal gefällt	Differenz
1.	0,3216	0,3252	+ 0,0036 (+1,12 %)	0,3245	+ 0,0029 (0,90 %)
2.	0,1609	0,1625	+ 0,0017 (+1,04)	—	—

b) Zirkoniumsulfatlösung.

1.	0,3456	0,3524	+ 0,0068 (+1,96 %)	0,3493	+ 0,0037 (+1,06 %)
2.	0,3456	0,3510	+ 0,0054 (+1,57 %)	—	—
3.	0,1728	0,1748	+ 0,0020 (+1,15 %)	—	—

Man sieht, dass alle gefundenen Werte um 1 oder 2 Prozente zu hoch sind; sie erniedrigen sich auch nicht wesentlich, wenn man statt zweimal dreimal mit Ammoniak fällt. Bedenkt man, dass ausserdem noch ein kleiner Teil des Zirkoniums in der Natronlauge gelöst bleibt, der hier nicht berücksichtigt wurde, so waren diese Ergebnisse wenig befriedigend. Da der mit Natronlauge zersetzte Phosphatniederschlag stets frei von Phosphorsäure war, so ist der gefundene Mehrbetrag auf eine hartnäckige Adsorption von Alkali zurückzuführen, das selbst bei mehrmaliger Umfällung mit Ammoniak nicht beseitigt werden kann. Es wird sich also bei dieser Art der Analyse nicht umgehen lassen, den Hydroxydniederschlag noch einmal in eine andere Fällung überzuführen, die keine kolloidalen Eigenschaften besitzt und demgemäss Alkali nicht adsorbiert. Zu dem Zwecke schien eine endgültige Fällung mit Ammoniumthiosulfat geeignet, da der Thiosulfatniederschlag eine körnige Beschaffenheit besitzt. Diese Arbeitsweise bewährte sich tatsächlich. Die salzsaure Lösung des von Phosphor befreiten

Hydroxyds wurde mit Ammoniak nahezu neutralisiert und dann, wie oben angegeben, mit Ammoniumthiosulfat gefällt:

a) Zirkoniumchloridlösung.

	Angew. ZrO_2 g	Gef. ZrO_2 g	Differenz	
1.	0,3216	0,3207	— 0,0007	(— 0,22 %)
2.	0,3216	0,3199	— 0,0017	(— 0,53 %)
3.	0,4824	0,4802	— 0,0022	(— 0,66 %)

b) Zirkoniumsulfatlösung.

	0,3456	0,3442	— 0,0014	(— 0,41 %)

Die Werte wurden durchschnittlich 0,5 pCt. zu niedrig gefunden. Rechnete man die etwa 0,25 pCt. betragende Menge des im alkalischen Filtrate verbliebenen Zirkoniumoxyds hinzu, so ergab sich ein gut mit der angewandten Menge übereinstimmendes Resultat.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich:

1. Zirkonium wird als Phosphat quantitativ ausgefällt, wenn die Lösung in bezug auf Salzsäure etwa höchstens 1 n, in bezug auf Schwefelsäure etwa 0,6 n ist. Bei höherer Azidität bleiben kleinere Beträge in Lösung.
2. Der gefällte Phosphatniederschlag entspricht nach dem Glühen nicht konstant der Zusammensetzung eines Pyrophosphats. Bei Fällung aus salzsaurer Lösung enthält er etwa 50 pCt. ZrO_2, bei Fällung aus schwefelsaurer Lösung etwas mehr. Bei Fällung sehr kleiner Mengen Zirkoniums lässt sich zur Berechnung des ZrO_2 aus dem Gewichte des geglühten Phosphatniederschlages der von Hillebrand angegebene Korrektionsfaktor 0,518 anwenden, bei grösseren Mengen muss dagegen aus dem Niederschlag die Phosphorsäure entfernt werden.
3. Diese Zersetzung kann durch Kochen mit etwa 8proz. Natronlauge quantitativ ausgeführt werden. Das so erhaltene Hydroxyd hält aber selbst bei mehrfacher Umfällung der salzsauren Lösung mit Ammoniak hartnäckig

Alkali fest, so dass die Resultate auf diese Weise stets zu hoch ausfallen.

4. Aus diesem Grunde ist eine endgültige Abscheidung des Zirkoniums mit Ammoniumthiosulfat und die Ueberführung des letzteren in Oxyd erforderlich. Auf diese Weise erhält man ein alkalifreies, reines Zirkoniumoxyd.
5. Beim Kochen des Phosphatniederschlages mit Natronlauge bleibt eine kleine Menge (etwa 0,2 bis 0,3 pCt. der angewandten Menge) Zirkoniumphosphat im alkalischen Filtrat. Diese Fehlerquelle darf bei der Analyse nicht vernachlässigt werden.

II. Abscheidung und Bestimmung des Zirkoniums bei Gegenwart von Eisen, Aluminium und Titan unter Verwendung von Ammoniumphosphat.

Bei Vorliegen des Zirkoniums zusammen mit anderen Stoffen bereitet vor allem seine Trennung vom Eisen Schwierigkeiten, da dieses den Ausfällungen des Zirkoniums mit größter Hartnäckigkeit anhaftet. Mit dem Problem der Zirkonium-Eisentrennung beschäftigen sich eine grosse Reihe von Arbeiten, doch erscheint diese Frage auch heute noch nicht befriedigend gelöst. Ueberblickt man die Fülle der gemachten Vorschläge, so zeigt sich, besonders unter Berücksichtigung der neueren Erfahrungen, dass die Fällung des Zirkoniums als Phosphat auch für diesen speziellen Zweck am geeignetsten sein dürfte, weil sie in relativ stark saurer Lösung vorgenommen werden kann, wodurch eine Trennung von Eisen, Aluminium und auch von den anderen seltenen Erden, insbesondere vom Thorium, deren Phosphate in Säuren bedeutend leichter löslich sind, möglich erscheint. Hauptgegenstand der folgenden Abschnitte vorliegender Untersuchung ist daher die Anpassung der bei der Fällung des Zirkoniumphosphates aus eisenfreier Lösung gewonnenen

Erfahrungen, wie sie vorstehend geschildert wurden, an den Fall, dass Eisen zugegen ist, weil ohne die Lösung dieser Aufgabe die Methode für die Praxis überhaupt bedeutungslos wäre. — Abgesehen von diesem Verfahren kommt von älteren Arbeitsweisen heute wohl nur diejenige in Betracht, die durch Zufügen von Weinsäure die Fällung des Zirkoniums durch Ammoniak und Schwefelammonium verhindert. Diese Methode hat den Nachteil, dass im allgemeinen der Eisenniederschlag sich in schwer filtrierbarer Form abscheidet, dass ferner das Aluminium mit dem Zirkonium gelöst bleibt, von dem es nur schwer vollständig getrennt werden kann, und dass schliesslich die Weinsäure vor der Abscheidung des Zirkoniums zerstört werden muss, eine ziemlich umständliche und langwierige Operation. Wie sich dieses Verfahren vorteilhaft durchführen lässt, wird im Anhang dieser Arbeit gezeigt. — Es wurde davon abgesehen, die Abscheidung des Zirkoniums mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung nach Bailey[1]) zu studieren, weil bekannt ist, dass die Fällbarkeit in sehr komplizierter Weise durch das jeweilige Anion, sowie auch durch die Vorbehandlung der Lösung beeinflusst wird. — Der Gedanke, das Zirkonium vom Eisen direkt durch Fällung mit Natrium- oder Ammoniumthiosulfat zu trennen, schien nach einer Reihe von Vorversuchen keinen rechten Erfolg zu versprechen. Obwohl diese Methode mehrfach empfohlen worden ist, so ist doch die Adsorption des Eisens, selbst wenn es in der Ferroform vorliegt, anscheinend nicht unerheblich. Die Untersuchung von Dittrich und Freund[2]), welche sich u. a. mit der Thiosulfatfällung des Zirkoniums bei Gegenwart von Eisen beschäftigt und gute Resultate bezüglich der Abtrennung des Eisens erzielt hat, erscheint aus dem Grunde als nicht ausschlaggebend, weil die angewandten Zirkoniummengen nur sehr geringe waren, nämlich sich in den Grenzen zwischen 0,02 und 0,09 g ZrO_2 be-

1) Bailey, L. A. 232 (1886) 354; vgl auch Geisow und Horkheimer, Z. f. anorg. Ch. 32 (1902) 372.

2) Dittrich und Freund, Zeitschr. f anorg Ch 56 (1908) 337.

wegten. Unter solchen Umständen mag die Adsorption des Eisens nur eine unwesentliche Rolle spielen. — Schliesslich wäre noch ein neuerer Vorschlag von W. M. Thornton und E. M. Hayden[1]) zu erwähnen, nach denen die Trennung des Zirkoniums vom Eisen und Aluminium mit Hilfe des Ammoniumsalzes des Nitrosophenylhydroxylamins (Kupferron) ausgeführt werden soll. Dieses Verfahren erscheint hauptsächlich aus dem Grunde aussichtsreich, weil, wie die genannten Autoren angeben, die Fällung auch bei Gegenwart von Weinsäure quantitativ verläuft, so dass bei Anwendung der Weinsäuremethode eine Zerstörung der organischen Säure nicht erforderlich ist. —

1. Trennung des Zirkoniums vom Eisen.

Es wurden für die Untersuchungen Zirkonium-Eisenlösungen benutzt, die durch Mischen von Zirkoniumoxychlorid-, Zirkoniumsulfat-, Ferrochlorid-, Ferroammoniumsulfatlösungen, deren Gehalt an ZrO_2 bzw. Fe_2O_3 bekannt war, hergestellt und in ihrem Mischungsverhältnis variiert wurden. Die Zirkoniumlösungen waren wieder in der früher beschriebenen Weise bereitet worden. Die Herstellung der Eisenlösungen geschah folgendermassen:

Ferrichloridlösung. Es wurden etwa 10 g reines, sublimiertes Ferrichlorid unter Hinzufügen von 10 ccm verdünnter Salzsäure (s. G. 1, 10) zum Liter gelöst. Die Bestimmung des Eisengehalts der Lösung geschah gewichtsanalytisch durch Fällen mit Ammoniak.

Ferroammoniumsulfatlösung. Etwa 15 g Mohrsches Salz wurden unter Hinzufügen von 12 ccm verdünnter Schwefelsäure (s. G. 1, 14) zum Liter gelöst. Der Eisengehalt der Lösung wurde massanalytisch durch Titrieren mit Permanganat ermittelt.

1) W. M. Thornton und E. M. Hayden, Z. für anorg. Ch. 89 (1914) 377.

Es kam darauf an festzustellen, ob und in welchem Betrage das Eisen bei der Abscheidung des Zirkoniums als Phosphat in saurer Lösung unter den verschiedensten Bedingungen mitgefällt wurde. Zu dem Zwecke wurden Fällungen des Zirkoniums aus den Eisen-Zirkoniumlösungen bei Gegenwart des Eisens in Ferri- wie Ferroform, in salzsaurer wie in schwefelsaurer Lösung, bei schwachem wie bei stärkerem Säuregehalt vorgenommen. Zur Bestimmung des Grades der Adsorption wurden jedesmal die in den sauren Filtraten verbleibenden Eisenmengen mit Permanganat titriert.

a) Fällung aus salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Ferriion.

Die auf 200 ccm verdünnte saure Zirkonium-Eisenlösung wurde in der Hitze mit 10 ccm Ammoniumphosphatlösung (1 : 20) versetzt, bis zum Absitzen des Niederschlages einige Minuten auf dem Wasserbade stehen gelassen und heiss filtriert. Nach Auswaschen des Niederschlages mit heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser wurde aus dem Filtrat einschliesslich des Waschwassers die Salzsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure vertrieben und das Eisen (nach Reduktion mit Zink) titriert:

a) Säuregehalt etwa 0,35 % HCl

	Angew. ZrO_2 g	Angew. Fe_2O_3 g	Verhältnis ZrO_2 : Fe_2O_3	Fe_2O_3 g im Filtrat	Fe_2O_3 g adsorb. im Niederschlag
1.	0,1316	0,1273	1 : 1	0,1168	0,0105 (8,20 % des angew. Fe_2O_3)
2.	0,2632	0,1273	2 : 1	0,1182	0,0091 (7,16 %)
3.	0,2632	0,0255	10 : 1	0,0240	0,0015 (5,71 %)

b) Säuregehalt etwa 3,5 % HCl

1.	0,1316	0,1273	1 : 1	0,1174	0,0099 (7,81 %)
2.	0,2632	0,0255	10 : 1	0,0242	0,0013 (4,94 %)

Ergebnis: Es ergibt sich also aus der vorstehenden Tabelle, dass das Zirkoniumphosphat aus Ferrilösungen stets beträchtliche Mengen Ferriion adsorbiert und dass dieser Fehler durch Steigerung der Säurekonzentration bis auf die durch die Löslichkeit des Zirkoniumphosphats gegebene Grenze zwar gemildert, aber nicht behoben werden kann.

b) Fällung aus salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Ferroion.

Da es nicht zweifelhaft sein konnte, dass die hohe Adsorbierbarkeit des Eisens durch die ausgesprochene Neigung der Ferrisalze zu hydrolytischer Spaltung in grossem Masse begünstigt wurde, so lag es nahe, das Ferriion vor der Fällung mit Phosphat durch Reduktion in Ferroion überzuführen. Es wurde das als Ferrichlorid vorliegende Eisen der schwach sauren Zirkonium-Eisenlösungen durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff und vollständiges Fortkochen desselben reduziert oder Ferroammoniumsulfatlösung verwandt, die den Zirkoniumlösungen zugemischt und zur Sicherheit vor der Fällung mittels Zink reduziert wurde.

a) Säuregehalt etwa 0,4 % HCl

Angew. ZrO_2 g	Angew. Fe_2O_3 g	Verhältnis ZrO_2 : Fe_2O_3	Fe_2O_3 g i. Filtrat	Fe_2O_3 g adsorb. im Niederschlag
0,1316	0,1273	1 : 1	0,1257	0,0016 (0,91 % d.angew. Fe_2O_3)

b) Säuregehalt etwa 3,5 % HCl

1.	0,1316	0,1273	1 : 1	0,1263	0,0010 (0,79 %)
2.	0,1316	0,1273	1 : 1	0,1265	0,0008 (0,63 %)
3.	0,3216	0,1798	2 : 1	0,1795	0,0003 (0,17 %)
4.	0,3216	0,1798	2 : 1	0,1793	0,0005 (0,28 %)

Ergebnis: Diese Bestimmungen zeigen, dass die Absorption des Eisens in einer Ferrolösung eine ganz wesentlich geringere ist als in der Ferrilösung; insbesondere beweisen die letzten Werte, dass das Eisen in der Oxydulform in salzsaurer Lösung von etwa 3,5 pCt HCl praktisch so gut wie vollständig von dem Zirkoniumphosphatniederschlage getrennt werden kann.

c) Fällung aus schwefelsaurer Lösung

Entsprechend den Fällungen aus salzsaurer Lösung wurden auch Fällungen aus schwefelsaurer Lösung unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt:

a) Bei Gegenwart von Ferriion.

Säuregehalt % H_2SO_4	Angew. ZrO_2 g	Angew. Fe_2O_3 g	Fe_2O_3 g im Filtrat	Fe_2O_3 g adsorbiert im Niederschlag
0,5	0,1879	0,1273	0,1157	0,0116 (9,12 % des angew Fe_2O_3)
3,0	0,1879	0,1273	0,1167	0,0106 (8,31 %

b) Bei Gegenwart von Ferroion

0,6	0,1879	0,1798	0,1778	0,0020 (1,11 %)
3,0	0,1879	0,1798	0,1785	0,0013 (0,72 %)

Ergebnis: Bei Benutzung schwefelsaurer Lösungen zeigte also das Eisen im allgemeinen dasselbe Verhalten wie bei Anwendung salzsaurer Lösungen; es wurden bei Gegenwart von Schwefelsäure durchweg etwas grössere Werte für die dem Zirkoniumphosphatniederschlag anhaftende Eisenmenge gefunden, so dass die Anwendung von Salzsäure bei Trennungen vorteilhafter sein dürfte.

d) Analyse einer Zirkonium-Eisenlösung auf Grund der gewonnenen Erfahrungen.

Es wurde nunmehr unter den Bedingungen, die nach den vorhergehenden Versuchen für eine Trennung des Zirkoniums und Eisens als am günstigsten befunden worden waren, die Analyse einer Zirkonium-Eisenlösung vollständig durchgeführt.

Die Säurekonzentration betrug 3,5 pCt. HCl. Das Eisen lag in der Oxydulform vor. Die Fällung geschah in der bisherigen Weise mit Ammoniumphosphat. Das Eisen wurde im Filtrat titrimetrisch bestimmt. Der Zirkoniumphosphatniederschlag wurde in der früher angegebenen Weise mit Natronlauge behandelt und das Zirkonium nach Thiosulfatfällung als ZrO_2 bestimmt. Die im alkalischen Filtrat ver-

blibeene geringe Zirkoniummenge wurde festgestellt und der Hauptmenge hinzugerechnet.

	Angew. ZrO_2 g	Gef. ZrO_2 g	Diff.	Angew. Fe_2O_3 g	Gef Fe_2O_3 g	Diff.
1.	0,3216	0 3207	- 0,0009	0,1462	0,1457	— 0,0005
2.	0,3216	0,3211	- 0,0005	0,1462	0,1455	— 0.0007

Auf Eisen wurde das Filtrat der Thiosulfatlösung wie auch das geglühte Zirkoniumoxyd nach Aufschluß mit Kaliumbisulfat geprüft. Es konnte in beiden Fällen kein Eisen nachgewiesen werden. Für die Trennung des Zirkoniums und Eisens war hiermit ein gangbarer Weg gefunden.

Zusammenfassung:

Bei den Versuchen über die Trennung des Zirkoniums vom Eisen durch Fällung mit Phosphat hat sich folgendes ergeben:

1. Die Adsorption des Eisens ist erheblich, wenn das Eisen in Ferriform, gering, wenn es in Ferroform vorliegt.
2. Je stärker die Azidität der Lösung ist, desto geringer wird die Mitausfällung des Eisens.
3. In salzsaurer Lösung wird das Eisen weniger adsorbiert als in schwefelsaurer Lösung.
4. Bei Einhaltung der zulässigen Höchstgrenze des Säuregehaltes bleibt das in Ferroform übergeführte Eisen vollständig in der Lösung, so daß auf diese Weise eine quantitative Trennung in einer Operation möglich ist

2. Trennung des Zirkoniums vom Aluminium.

In der natürlichen Zirkonerde ist neben Eisenoxyd stets Tonerde im Betrage bis zu einigen Prozenten vorhanden. Die Bestimmung derselben gestaltet sich bei Anwendung der Phosphatfällung des Zirkoniums sehr einfach, da das Aluminium ebenso wie das Eisen in Lösung bleibt und von diesem nach bekannten Methoden getrennt werden kann. Hierin besteht ebenfalls ein Hauptvorteil der Phosphatmethode.

3. Trennung des Zirkoniums vom Titan.

Auch das Titan ist ein nie fehlender Bestandteil der natürlichen Zirkonerde, wenn es auch nur in ganz geringer Menge darin vorkommt. Dieser Umstand erweist sich bei der Analyse als sehr vorteilhaft, da es sich zeigte, daß diese kleinen Beträge an Titansäure bei der Fällung des Zirkoniumphosphats quantitativ in den Niederschlag mit eingehen, so daß bei der endgültigen Wägung des erhaltenen Zirkoniumoxydes die Titansäure mitgewogen wird. Von einer Trennung der beiden Bestandteile wird man in diesem Falle um so eher absehen können, als die kolorimetrische Methode der Titansäurebestimmung nach Weller[1]) in ihrer Anwendung auf kleine Mengen Titansäure jedem gravimetrischen Verfahren an Genauigkeit überlegen ist. Es wird daher so verfahren, daß man das gewogene Gemisch von $ZrO_2 + TiO_2$ im Platintiegel durch vorsichtiges Schmelzen mit wasserfreiem Natriumbisulfat aufschließt, bis die überschüssige Schwefelsäure entwichen ist, dann nach dem Erkalten noch einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zufügt, wieder zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze in Wasser löst und die klare Lösung auf 100 ccm in einem Meßkölbchen auffüllt. Man fügt nun 5 ccm Perhydrol hinzu und vergleicht den Farbton im Kalorimeter mit einer ebenfalls mit Perhydrol versetzten Titan-Schwefelsäurelösung von bekanntem Gehalte an TiO_2, indem man die Schichtdicke der letzteren bis auf gleichen Farbton verändert.

Ließen sich so die kleinen Titanmengen, die in Zirkoniummineralien vorkommen, mit dem Zirkonium zusammen zur Ausfällung und Wägung bringen, so versagte doch dieses Verfahren bei Anwesenheit größerer Mengen Titansäure. In diesem Falle war es nicht möglich, unter den der Phosphatfällung günstigsten Bedingungen auch die Titansäure vollständig auszufällen, weil die Titan-Phosphorsäure in Spuren wesentlich leichter löslich ist als das Zirkonphosphat.

---

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 15 (1882) 2592; vergl. auch Weiss und Kaiser, Z. f. anorg. Ch. 65, (1910) 345.

Ueber einige angestellte Versuche zur Trennung grösserer Mengen Titans vom Zirkonium bei Fällung des Zirkoniums als Phosphat in saurer Lösung sei im folgenden kurz berichtet.

Zur Herstellung der Titanlösung wurden etwa 10 g Titanammoniumsulfat, $(NH_4)_2\,TiO\,(SO_4)_2\,.\,1H_2O$, unter Hinzufügen von 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (s. G. 1, 11) zum Liter gelöst. Der Titanoxydgehalt dieser Lösung wurde sowohl durch Eindampfen eines bestimmten Volumens (50 ccm) in einer Platinschale auf dem Wasserbade, Vertreiben der Schwefelsäure, Glühen und Wägen des Rückstandes, wie auch durch Fällen des Titans mit Ammoniak ermittelt.

a) Versuch einer Trennung des Zirkoniums vom Titan durch Fällen mit Ammoniumphosphat in saurer Lösung bei Gegenwart vom Wasserstoffsuperoxyd.

Es erschien aussichtsreich, die Mitfällung der Titansäure durch Ueberführung derselben in Pertitansäure mittels Wasserstoffsuperoxyds zu verhindern und so eine Trennung des Zirkoniums vom Titan zu bewirken. Schon Hillebrand [1]) bediente sich bei der Abscheidung kleiner Mengen Zirkoniums als Phosphat bei Gesteinsanalysen des Wasserstoffsuperoxyds, um das Titan in Lösung zu halten. Er arbeitete in schwach schwefelsaurer, 1 % Schwefelsäure nicht übersteigender Lösung. Im Anschluß hieran versuchte ich die Trennung bei stärkerem, für die Zirkonium-Eisentrennung als zweckmäßig befundenem Säuregehalt sowohl in salzsaurer, wie in schwefelsaurer Lösung und verfuhr folgendermaßen:

200 ccm einer Zirkon-Titanlösung von etwa 3 pCt. Salzsäure- bzw. Schwefelsäuregehalt wurden mit 5 ccm konzentriertem Perhydrol versetzt, auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt und das Zirkonium durch Hinzufügen von 10 ccm Ammoniumphosphatlösung (1 : 20) ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit warmem, schwach salz- bzw. schwefelsäurehaltigem Wasser, dem einige Tropfen Wasser-

1) Hillebrand, Wilke-Dörfurt, Die Analyse d. Silik. u. Karbon. Gesteine, Leipzig 1910, S. 141.

stoffsuperoxyd zugesetzt waren, ausgewaschen. Bei dem aus salzsaurer Lösung gefällten Niederschlage blieb stets eine leichte Gelbfärbung bestehen, während der aus schwefelsaurer Lösung erhaltene Niederschlag rein weiß gewaschen werden konnte. Der Niederschlag wurde durch Kochen mit Natronlauge, wie früher beschrieben, von Phosphorsäure befreit, das erhaltene Glühprodukt mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und der mitgefällte Betrag an Titan kolorimetrisch bestimmt:

a) Fällung aus salzsaurer Lösung.

	Angew. ZrO_2	Angew. TiO_2 g	Verhältnis ZrO_2 : TiO_2	TiO_2 g adsorb. im Niederschlag	% des angew. TiO_2
1.	0,3216	0,0878	4 : 1	0,0039	4,44
2.	0,3216	0,0176	18 : 1	0,0007	4,10

b) Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

0,3216	0,0176	18 : 1	0,0005	2,84

Wie ersichtlich, wird stets sowohl aus salzsaurer, wie aus schwefelsaurer Lösung ein kleiner Teil der Titansäure vom Zirkoniumphosphat mitgerissen, doch ist der hierdurch bedingte Fehler, besonders wenn man aus schwefelsaurer Lösung fällt, immerhin sehr gering. Die kleinen Mengen Titansäure, die beim Zirkonium verbleiben, lassen sich im Gange der quantitativen Analyse, wie oben angegeben, kolorimetrisch bestimmen, und die Trennung mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd ist durchführbar, wenn es gelingt, die im Filtrat befindliche Hauptmenge der Titansäure quantitativ abzuscheiden.

b) Abscheidung des Titans im phosphorsäurehaltigen Filtrat durch Hydrolyse.

Titansäure soll bei Abwesenheit von Zirkonium aus sehr verdünnten, möglichst wenig freie Schwefelsäure enthaltenden Lösungen durch längeres Kochen infolge Hydrolyse vollständig ausfallen. Es handelte sich darum, festzustellen, ob

auch bei Anwesenheit von Phosphorsäure die Fällung quantitativ ist.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung wurde zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds erhitzt, nach Aufhören der Gasentwicklung in einen zwei Liter fassenden Kolben gebracht, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, auf 1 bis $1^1/_2$ Liter verdünnt und eine Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Der sich abscheidende flockige Niederschlag von Titanphosphorsäure wurde abfiltriert und mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt; es zeigte keine Gelbfärbung, war also titanfrei. Die quantitative Ausfällung des Titans ist demnach auf diese Weise möglich.

Wurde die Hydrolyse in der vorstehend geschilderten Art bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen in der Lösung vorgenommen, so erwies sich die Titanphosphorsäure stets stark eisenhaltig. Es war daher weiterhin ein Weg zu suchen, der eine eisenfreie Abscheidung des Titans ermöglichte. Abschließende Resultate haben sich in dieser Richtung zwar nicht ergeben, es mögen aber einige Beobachtungen hier mitgeteilt werden.

c) Versuche zur Trennung von Titan und Eisen in phosphorsäurehaltiger Lösung.

a) Baskerville[1]) empfahl, zur Trennung des Titans vom Eisen und Aluminium die neutralisierte Lösung der Chloride mit schwefliger Säure einige Minuten zu kochen, wodurch Titan quantitativ und eisenfrei ausfallen sollte. Hillebrand[2]) bestätigte das quantitative Ausfallen des Titans bei Anwendung dieser Methode, doch fand er stets eine geringe Menge Eisen mit in dem Niederschlag. Wie sich die Verhältnisse bei Anwesenheit von Phosphorsäure gestal-

1) Baskerville, Journ. Am. Ch. Soc 16 (1894) 427; Z. f. anorg. Ch. 40 (1901) 804.

2) Hillebrand, Wilke-Dörfurt, Die Analyse der Silik. u. Karb. Gesteine, Leipzig 1910, S. 139.

ten, ist noch nicht untersucht worden. Hillebrand spricht nur die Vermutung aus, daß Phosphorsäure mitfallen würde. Es wurde daher folgender Versuch ausgeführt: eine schwach salzsaure Titan-Eisenlösung (enthaltend 0,0878 g TiO_2 und 0,0585 g Fe_2O_3) wurde mit einigen Tropfen konzentrierten Perhydrols und 5 ccm Ammoniumphosphatlösung (1 : 10) versetzt, mit Ammoniak nahezu neutralisiert, in einem Zweiliterkolben auf $1^1/_4$ Liter verdünnt und unter Einleiten von schwefliger Säure eine halbe Stunde lang gekocht. Der flockige Niederschlag von Titanphosphorsäure wurde abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Er war völlig farblos. Bei Prüfung ergab sich trotzdem die Anwesenheit von viel Eisen. Das Filtrat war titanfrei. Das Eisen konnte demnach auf diese Weise nicht vom Titan getrennt werden.

b) Rosenheim[1]) benutzte zur Abscheidung des Thoriums in stark salzsaurer Lösung die Fällung mit Natriumsubphosphat. Da auch Titansubphosphat in stark saurer Lösung nur sehr schwer löslich ist, so konnte vielleicht mit Hilfe des Natriumsubphosphats eine Trennung vom Eisen gelingen. Es wurden Versuche in schwefelsaurer und salzsaurer Lösung ausgeführt.

1. Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Eine 15 % freie Schwefelsäure enthaltende Titan-Eisenlösung (enthaltend 0,0176 g TiO_2 und 0,0585 g Fe_2O_3) wurde mit einigen Tropfen konzentrierten Perhydrols und 5 ccm Ammoniumphosphatlösung (1:10) versetzt und 6 ccm gesättigte Natriumsubphosphatlösung hinzugegeben. Es trat eine teilweise Fällung des Titans ein, während die gelbrote Färbung der Flüssigkeit bestehen blieb. Es wurde auf 60—70° erwärmt und ammoniakalisch gemacht, wodurch völlige Entfärbung erfolgte und klare Lösung des Niederschlages bewirkt wurde. Die Flüssigkeit wurde bis zum völligen Zerstören des Wasserstoffsuperoxyds erhitzt und stark — bis zu einem Gehalt von 15 % freier Schwefelsäure — angesäuert. Es fiel nunmehr ein weißer Niederschlag aus. Nachdem noch

1) Rosenheim, Chem. Zeitung 36 (1912) 821.

etwas Natriumsubphosphat hinzugegeben war, wurde zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der weißlich-gelb erscheinende, sehr schleimige Niederschlag wurde mit heißem, schwefelsaurem Wasser ausgewaschen. Im Niederschlag konnte Eisen, Titan und Phosphorsäure nachgewiesen werden. Das Filtrat enthielt weder Eisen noch Titan. Eisen und Titan waren daher quantitativ ausgefällt worden. Ihre Trennung war demnach auf diesem Wege unmöglich.

2. Fällung aus salzsaurer Lösung.

Es wurden dieselben Mengen wie unter 1) angewandt, nur wurde statt Schwefelsäure die entsprechende Menge Salzsäure genommen. Beim Ammoniakalischmachen der Flüssigkeit löste sich hier der schon in der sauren Lösung bei Zugabe von Natriumsubphosphat ausfallende Niederschlag nicht. Nach Zerstören des Wasserstoffsuperoxyds wurde wie im vorhergehenden Versuch wieder stark angesäuert. Der Niederschlag setzte sich gut ab; die über ihm stehende Flüssigkeit war gelbgrün gefärbt, ein Zeichen, daß Eisen in Lösung war. Der Niederschlag filtrierte sich verhältnismäßig leicht. Es konnten in ihm Eisen, Phosphorsäure und Titan nachgewiesen werden. Das Filtrat enthielt diesmal im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch die größte Menge des Eisens; Titan konnte in ihm nicht festgestellt werden. Das Eisen wurde im Filtrat titrimetrisch mit Permanganat bestimmt: die Menge betrug 0,0468 g Fe_2O_3, so daß der Titanniederschlag also etwa $^1/_5$ des angewandten Eisens adsorbiert enthielt. Eine Trennung des Titans vom Eisen konnte demnach auch mit Natriumsubphosphat unter den vorliegenden Bedingungen nicht erreicht werden.

Ergebnis.

Die orientierenden Versuche, welche darauf hinzielten, bei Anwesenheit größerer Mengen Titansäure nach Ausfällung des Zirkoniums mit Ammoniumphosphat im phosphorsäurehaltigen, sauren Filtrat Titansäure und Eisen zu bestimmen, hatten folgendes Ergebnis:

1. Beim Kochen der neutralisierten und sehr stark ver-

dünnten Lösung scheidet sich die Titansäure als Titanphosphorsäure quantitativ in gut filtrierbarer Form ab.

2. Bei Gegenwart von Eisen fällt bei dieser Hydrolyse stets ein großer Teil des Eisens mit der Titanphosphorsäure aus, auch wenn die Hydrolyse unter Einleiten von SO_2 erfolgt.

3. Ein Versuch, das Titan aus stark saurer Lösung mit Natriumsubphosphat zu fällen, ergab quantitative Abscheidung des Titans. In schwefelsaurer Lösung wird hierbei gleichzeitig anwesendes Eisen quantitativ mit abgeschieden, in salzsaurer Lösung bleibt das Eisen zum Teil in Lösung.

Diese Versuche sollten, wie bereits erwähnt, nur orientierenden Wert besitzen. Sie geben einige Anhaltspunkte dafür, auf welche Weise die Abscheidung und Bestimmung der Titansäure bei Gegenwart von Phosphorsäure und Eisen analytisch behandelt werden könnte. Infolge der Einberufung des Verfassers zum Heeresdienst konnte dieses Kapitel leider nicht in wünschenswerter Weise ausgearbeitet werden. Seine gründliche Behandlung muß daher einer späteren Bearbeitung vorbehalten bleiben.

III. Gang der Analyse der natürlichen Rohzirkonerde nach der Phosphatmethode.

Im folgenden wird auf Grund der in den vorigen Abschnitten niedergelegten Erfahrungen ein Gang für die Untersuchung der Rohzirkonerde vorgeschlagen, der sich bei zahlreichen Analysen auf das beste bewährt hat. Er sucht alle Fehlerquellen und Unsicherheiten, die der Trennung der Zirkonerde von den anderen sie begleitenden Stoffen noch anhafteten, auszuschließen; seine Anwendung dürfte zu Resultaten führen, die der Wahrheit sehr nahe kommen. Insbesondere sind alle die Fehler vermieden, die früher den Gehalt der Rohmaterialien und technischen Produkte an Zirkonerde häufig zu hoch erscheinen liessen, Fehler, die im wesentlichen auf der Mitfällung und Mitwägung von durch Adsorption bei den Fällungen mitgerissenen Verunreinigungen

beruhten. Das vorzuschlagende Verfahren ist zwar im technischen Sinne nicht einfach; seine Ausführung erfordert ziemlich viel Zeit und einige Geschicklichkeit; da aber die Bestimmung des Zirkoniums in den Handelsprodukten eine möglichst genaue sein muß, so mußte ein Weg gewählt werden, der in erster Linie die Exaktheit der Bestimmungen verbürgte.

1. Aufschluß der Rohzirkonerde.

Die Rohzirkonerde gehört zu denjenigen Mineralgemischen, deren vollständiger Aufschluß nicht leicht zu erreichen ist, weil sie nicht unerhebliche Mengen Zirkonsilikat (Zirkon) enthält, das bekanntlich nur schwer zersetzbar ist. Es folgt hieraus, daß ein so mildes Aufschlußmittel wie Soda, das Reitinger[1]) empfahl, wenig zweckmäßig sein wird, eine Auffassung, die von Weiss u. Lehmann[2]) bestätigt wurde. Ein günstigeres Urteil fällen die letzteren Autoren über den Aufschluß mit Natriumbisulfat. Aber auch dieser ist, wovon ich mich bei einer ganzen Reihe von Analysen überzeugt habe, nicht unbedingt sicher; es bleiben häufig nach Lösen der Schmelze unaufgeschlossene Rückstände, und selbst mehrfache Wiederholung des Verfahrens führt nicht immer zum Ziel, besonders dann nicht, wenn der Kieselsäuregehalt der Probe hoch ist. Die Anwendung von Kalium- statt Natriumbisulfat wirkt zwar durchgreifender, weil der Schmelzpunkt in diesem Falle höher liegt, aber sie ist aus dem Grunde nicht zu empfehlen, weil sich das äußerst schwer lösliche und schwer zersetzbare Kalium-Zirkoniumsulfat bildet. Wenn Wedekind[3]) angibt, er habe Zirkonerde allein durch mehrfaches Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure aufschließen können, so mag dies für recht reine, kieselsäurearme Proben zutreffen, als sicheres Mittel für alle Fälle kommt die Schwefelsäure jedoch nicht in Betracht. Flußsäure oder saure Fluoride sind deshalb nicht empfehlenswert, weil ihre

1) Hussak und Reitinger, Z. f. Krist. 38 (1903) 550.
2) Weiss und Lehmann, Z f. anorg. Ch. 65 (1910) 189.
3) Wedekind, B. d. d. ch. Ges. 43 (1910) 292.

Anwendung die direkte Bestimmung der Kieselsaure ausschließt und weil sich hierbei ein Teil des Titans als Fluorid verflüchtigt, worauf schon Weiss u. Lehmann hingewiesen haben. Dagegen führt das von Ruff und Lauschke[1]) auf den Rat von Weiss benutzte Verfahren, nach dem der Aufschluß durch ein Gemisch von Soda und Borax bewirkt wird, nach meiner Erfahrung in allen Fällen zum Ziel. Man kann auf diese Weise alle Arten natürlicher Rohzirkonerde und auch den natürlichen Zirkon, der 33 % SiO_2 enthält und neben Zinnstein zu den schwerst aufschließbaren Mineralien zählt, in einer Operation vollständig zersetzen, wenn nur die Proben staubfein gepulvert sind, worauf besonderes Gewicht zu legen ist.

2. Verarbeitung des Aufschlusses.

Digeriert man die Schmelze nun mit Wasser, so erhält man einen Rückstand (A), der im wesentlichen aus Eisenoxyd besteht und der meist durchsetzt ist mit flimmernden Blättchen von Natriumzirkoniat[2]). Trennt man A durch Filtration ab, so befindet sich zwar in A der größte Teil des Zirkoniums, doch gehen auch kleine Mengen in das Filtrat (B) über. Ebenso ist die Kieselsäure in A und B vorhanden. Es läge demnach nahe, A in Säure zu lösen und direkt B zuzufügen; empfehlenswerter ist es jedoch, zuerst das alkalische Filtrat B anzusäuern und durch Eindampfen aus ihm die Kieselsäure abzuscheiden, weil sich das Unlöslichmachen derselben bei Abwesenheit größerer Mengen von Zirkonium ungestörter und genauer bewerkstelligen läßt. Man hält also besser A und B getrennt, bis die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt ist. Im Anteil A wird das Zirkoniat durch Schwefelsäure zersetzt und gleichzeitig durch

1) Ruff und Lauschke, Z. f anorg. Ch. 87, (1914) 199.

2) Zuweilen schienen in dem Rückstand unaufgeschlossene, bei Berühren mit dem Glasstabe sandig knirschende Teilchen vorhanden zu sein. Bei nachfolgendem Einrauchen des Rückstandes mit Schwefelsäure und Aufnehmen in Wasser ging jedoch stets alles bis auf die gelatinöse Kieselsäure in Lösung.

Eindampfen die Kieselsäure unlöslich gemacht. Die Substanzen beider Kieselsäurebestimmungen aus A und aus B werden dann gemeinsam geglüht und gewogen. Es ist unerlässlich, die Kieselsäure durch Abrauchen mittels Flußsäure auf Reinheit zu prüfen und den bleibenden Rückstand (C) nach Aufschließen mit A und B zu vereinigen. Nach Abscheidung der Kieselsäure ist dann nur noch eine Flüssigkeit, aus den Anteilen A, B und C bestehend, weiter zu verarbeiten. Es ist zweckmäßig, die durch die Aufschlußsubstanz in die Lösung gelangten überschüssigen Salze fortzuschaffen, indem man Zirkonium, Titan, Eisen und Aluminium als Hydroxyde ausfällt, abfiltriert und wieder löst. Aus dieser Lösung erfolgt nunmehr nach Entfernung des aus dem Tiegel stammenden Platins die Fällung des Zirkoniums und Titans mit Ammoniumphosphat und die Ueberführung dieser Bestandteile in Oxyde. Im Filtrat vom Phosphat werden Eisen und Aluminium als Phosphate durch Ammoniak gefällt und das Eisen titrimetrisch bestimmt.

Die Arbeitsweise ist demnach folgende:

0,6—0,8 g[1]) des mehlfein gepulverten Minerals werden in einem geräumigen Platintiegel mit 7,5 g entwässerter Soda und 3 g entwässertem Borax innig vermengt. Dieses Gemisch wird im bedeckten Tiegel zunächst 10 Minuten auf dem Bunsenbrenner, dann 15 Minuten auf dem Teklubrenner erhitzt und schließlich auf dem Gebläse bei möglichst hoher Temperatur 20—25 Minuten lang im Schmelzen erhalten. Der Tiegel wird in einer geräumigen Platinschale in kaltem Wasser abgeschreckt und die Schmelze 1 bis 2 Stunden mit Wasser auf dem Wasserbade digeriert.

Man filtriert vom unlöslichen Teil (A) ab, indem man zur sofortigen Neutralisation des stark alkalischen Filtrates (B) dieses in ein Becherglas mit etwa 50 ccm verdünnter Salzsäure laufen läßt. Nach Vertreibung der Kohlensäure aus der Lösung B wird diese in einer Porzellanschale ein-

1) Es ist nicht vorteilhaft, größere Substanzmengen anzuwenden, weil die Verarbeitung des Zirkoniumphosphatniederschlages sonst leicht Schwierigkeiten macht.

gedampft und dreimal mit Salzsäure bis zur völligen Trockne abgeraucht. Der Rückstand wird, mit Salzsäure befeuchtet, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser aufgenommen, die nun unlösliche Kieselsäure abfiltriert und mit schwach salzsäurehaltigem, heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat (B_1) wird zunächst zurückgestellt und zur Verarbeitung des Rückstandes A geschritten.

Dieser wird vom Filter in eine geräumige Platinschale gespritzt und mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach Verdampfen des Wassers auf dem Wasserbade und Vertreiben der Schwefelsäure bis auf 2 bis 3 ccm auf dem Finkener Turme scheidet sich die in diesem Anteil enthaltene Kieselsäure in gelatinöser Form ab. Alles Uebrige (Eisenoxyd, Zirkoniumoxyd) geht in Lösung oder löst sich, wenn jetzt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser aufgenommen und verdünnt wird. Die Kieselsäure wäscht man mit schwach schwefelsaurem Wasser aus; das Filtrat sei mit A_1 bezeichnet.

Die beiden Anteile der Kieselsäure (aus A und B) werden gemeinsam im Platintiegel verascht, auf dem Gebläse geglüht und gewogen; nach mehrfachem Abrauchen mit Flußsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure[1]) wird das Gewicht des geglühten Rückstandes (Verunreinigungen der Kieselsäure, insbesondere ZrO_2) festgestellt und von der erst gewogenen unreinen Kieselsäuremenge abgezogen. Der im Platintiegel verbliebene geringe Rückstand wird durch 10 bis 15 Minuten langes Schmelzen mit etwa 3 g entwässertem Natriumbisulfat aufgeschlossen. Die Lösung dieser Schmelze (C_1) wird mit den Lösungen A_1 und B_1 vereinigt, so dass nunmehr alle Anteile in einer Lösung vorliegen.

Diese wird in der Siedehitze mit Ammoniak versetzt, wobei sich Zirkonium, Titan, Eisen, Aluminium als Hydroxyde abscheiden. Man wäscht mit heißem Wasser aus und spritzt den Filterinhalt in ein Becherglas, in dem sich 20 bis 30 ccm verdünnte Salzsäure befinden. Nach vollständiger Lösung

1) vgl. Wedekind, Ber. d. d. ch. Ges 44 (1911) 1753

in der Hitze — man fügt eventuell noch tropfenweise konzentrierte Salzsäure zu — wird die Flüssigkeit von dem aus dem Aufschlußtiegel stammenden Platin befreit. Zu diesem Zweck wird sie in der Kälte nahezu vollständig neutralisiert. Aus der nur noch schwach salzsauren auf 60° erwärmten Lösung wird das Platin durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Von Vorteil ist es, zur vollständigen Abscheidung des Platins die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit über Nacht stehen zu lassen. Am folgenden Tage können die meist sehr kleinen Mengen Platinsulfid leicht abfiltriert werden

Die Lösung[1]), die infolge der Behandlung mit Schwefelwasserstoff das Eisen bereits in der für die Zirkonium-Eisentrennung günstigen Oxydulform enthält, wird durch Zufügen von konzentrierter Salzsäure (auf je 100 ccm Lösung etwa 15 ccm konzentrierte Salzsäure s. G. 1,12) auf einen Säuregehalt von etwa 3,5 % HCl gebracht und in der Siedehitze mit 10 ccm Ammoniumphosphatlösung (1 : 10) versetzt. Zum besseren Absetzen des ausgefallenen Zirkonium- und Titanphosphatniederschlages läßt man einige Minuten auf dem Wasserbade stehen, filtriert heiß und wäscht den Niederschlag mit heißem, schwach salzsäurehaltigem Wasser gut aus. Der ausgewaschene Phosphatniederschlag wird mit heißem Wasser vom Filter in eine 250 bis 300 ccm bequem fassende Platinschale gespritzt und Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von etwa 200 bis 250 ccm zugegeben. Es werden in der Suspension 16 bis 18 g reines Aetznatron aufgelöst, bei aufgedecktem Uhrglas 10 Minuten gut durchgekocht, mit Wasser verdünnt und heiß filtriert. Den Niederschlag bringt man, ohne ihn auszuwaschen, wieder in die Schale zurück, kocht ihn ein zweites Mal in 7 — 8%iger Natronlauge 10 Minuten durch, verdünnt mit Wasser, filtriert ab und wäscht ihn jetzt mit heißem Wasser gut aus. Danach

1) Falls sie zu voluminös geworden war, wird sie auf etwa 200 ccm eingedampft; hierbei scheidet sich zuweilen Zirkonerde ab, die bei nachfolgender Zugabe von konzentrierter Salzsäure und Erhitzen wieder in Lösung geht.

spritzt man ihn in ein Becherglas, das 20 bis 30 ccm konzentrierte Salzsäure enthält, und bringt ihn durch Erhitzen in Lösung. Nach Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Ammoniak nahezu neutralisiert, auf 400 ccm verdünnt, wieder zum Sieden erhitzt, mit konzentrierter Ammoniumthiosulfatlösung versetzt und bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure gekocht. Der Niederschlag evtl. mit Filter wird nach Abfiltrieren und Auswaschen mit heißem Wasser in eine kleine, tiefe Porzellanschale gebracht und durch Kochen mit starker Salzsäure zersetzt. Der abgeschiedene Schwefel und evtl. die Fasern des zerkochten Filters werden abfiltriert; das Auskochen wird mit dem Rückstande noch einmal wiederholt. Eine Braunfärbung der Flüssigkeit, von der Zersetzung des organischen Filtermaterials herrührend, bleibt ohne Einfluß auf das Endergebnis

Aus dem Filtrat werden Zirkonium und Titan gemeinsam als Hydroxyde durch Ammoniak in der Siedehitze ausgefällt und im Platintiegel verascht, geglüht und gewogen. Das Titan wird nach Aufschliessen des Oxydgemisches durch Natriumbisulfat kolorimetrisch bestimmt und die erhaltene Menge Titansäure von dem Gewichte des Zirkonium-Titangemenges abgezogen.

Wie bereits hervorgehoben, fällt der auf diese Weise festgestellte Zirkonoxydgehalt dadurch etwas zu niedrig aus, daß beim Verkochen des Zirkoniumphosphats mit Natronlauge eine geringe Menge (0,2—0,3 pCt) in der alkalischen Lösung bleibt. Zur Bestimmung dieses Anteiles werden die beiden alkalischen Filtrate mitsamt dem Waschwasser mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade auf 200—250 ccm eingeengt, mit Ammoniak versetzt und gekocht. Der sich abscheidende geringe Phosphatniederschlag wird abfiltriert, verascht, geglüht und gewogen. Seine Menge, umgerechnet auf ZrO_2 (unter Verwendung des Hillebrandschen Faktors 0,518), wird der Hauptmenge des Zirkonoxyds hinzugezählt.

Zur Bestimmung des Eisens und Aluminiums wird das oben erhaltene Filtrat des Phosphatniederschlages ammoniakalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und der ausgefallene

Eisen-Aluminiumphosphatniederschlag abfiltriert. Eisen und Aluminium werden zusammen als Phosphate zur Wägung gebracht, der Eisengehalt nach Aufschluß der Phosphate mit Bisulfat durch Titration mit Permanganat bestimmt und der Aluminiumgehalt daraus berechnet.

IV. Anwendung der Phosphatmethode auf die Analyse von Zirkon und Rohzirkonerde.

Nach der vorher beschriebenen Methode wurden folgende Mineralien analysiert.

1. Zirkon.

Der Zirkon, Fundort Zeylon, bestand aus schön ausgebildeten, großen tetragonalen Kristallen von bräunlich-roter Farbe.

	I.	II.	Theoretisch. Gehalt von $ZrSiO_4$:
SiO_2 =	32,94 %	32,87 %	32,97 %
Fe_2O_3 =	0,40 „	0,44 „	
ZrO_2 =	65,69 „	65,56 „	67,03 „
TiO_2 =	—	—	
Glühverlust =	0,86 „	0,75 „	
	99,89 %	99,62 %	

Die folgenden Varietäten natürlicher Zirkonerde stammen sämtlich aus den bekannten Lagern von Sao Paulo in Brasilien. Sie wurden mir von Herrn Prof. Dr. R. J. Meyer überlassen, der sie der Güte des Herrn Ed. Rietz, des Besitzers der brasilianischen Zirkonerdelager, verdankt.

2. Zirkonfavas (dunkle Varietät).

spez. Gew. 5,221.

Das Mineral hatte das Aussehen eines abgeschliffenen, schwärzlichen, mattglänzenden Kieselsteins Es war sehr hart, sprang beim Zerschlagen in keilförmige Splitter und ließ sich sehr schwer pulverisieren.

SiO_2	=	3,47 %
Fe_2O_3	=	3,07 „
Al_2O_3	=	0,56 „
ZrO_2	=	91,18 „
TiO_2	=	0,61 „
Glühverlust	=	0,87 „
		99,76 %

3. Zirkonfavas (helle Varietät).

spez. Gew. 4,820

Das Mineral hatte ebenfalls die runde, abgeschliffene Form des vorhergehenden. Seine Farbe war hellbraun. Es war nicht so hart wie die schwarze Varietät und daher leichter pulverisierbar.

SiO_2	=	16,52 %
Fe_2O_3	=	4,10 „
Al_2O_3	=	1,83 „
ZrO_2	=	74,31 „
TiO_2	=	0,79 „
Glühverlust	=	1,63 „
		99,18 %

4. Zirkonglaskopf.

spez. Gew. 5,413.

Es lagen nierenartige, grünlich-schwarze Gebilde, auf derbem Zirkonoxyd aufgewachsen, vor, die beim Zerschlagen keilförmige Splitter ergaben. Man konnte deutlich radialfasrige, konzentrischschalige Struktur erkennen, Das Mineral war schwerer pulverisierbar als der helle Favas, leichter als der dunkle.

SiO_2	=	1,48 %
Fe_2O_3	=	2,02 „
Al_2O_3	=	0,65 „
ZrO_2	=	95,03 „
TiO_2	=	0,56 „
Glühverlust	=	0,77 „
		100,51 %

5. **Zirkonerdebruchstück** (dichte Zirkonerde).
spez. Gew. 4,749.

Es standen große, kilogrammschwere Stücke zur Verfügung. Sie waren leicht zerreiblich und hatten ein rötlichbraunes Aussehen.

SiO_2	=	5,12 %
Fe_2O_3	=	8,20 „
Al_2O_3	=	3,27 „
ZrO_2	=	80,22 „
TiO_2	=	0,54 „
Glühverlust	=	1,91 „
		99,26 %

Ausser diesen Mineralien wurden noch zwei Handelsproben von roher Zirkonerde analysiert:

I. Probe.
(„Gebleichte" Zirkonerde)

SiO_2	=	32,49 %
Fe_2O_3	=	0,25 „
Al_2O_3	=	1,94 „
ZrO_2	=	62,94 „
TiO_2	=	2,20 „
Glühverlust	=	0,12 „
		99,94 %

II Probe.

SiO_2	=	18,74 %
Fe_2O_3	=	1,85 „
Al_2O_3	=	1,18 „
ZrO_2	=	75,33 „
TiO_2	=	0,36 „
Glühverlust	=	2,18 „
		99,94 %

In folgenden Tabellen gebe ich noch eine Uebersicht über die von anderen Analytikern und von mir bei Analysen der verschiedenen Varietäten der natürlichen Zirkonerde erhaltenen Resultate.

Zirkonfavas, grau, schwarz.

	Reitinger[1])	Weiss[2])	Verfasser
spez.Gew.	5,245	5,116	5,221
Al_2O_3	0,64	0,70	0,56
Fe_2O_3	2,76	3,50	3,07
SiO_2	1,94	2,05	3,47
TiO_2	0,61	0,56	0,61
ZrO_2	93,18	92,87	91,18
H_2O	0,47	0,52	0,87
	99,60	100,20	99,76

1) Hussak und Reitinger, Z. f. Krist. 37 (1904) 550.
2) Weiss und Lehmann Z. f. anorg. Ch. 65 (1910) 178.

Zirkonfavas, hellbraun.

	Reitinger		Weiss	Wedekind[1])	Verfasser
spez. Gew.	4,85	4,85	4,892	—	4,820
MnO	Spur	—	—	—	—
Al_2O_3	0,90	0,85	3,04	—	1,83
Fe_2O_3	1,10	1,06	5,01	10,26	4,10
SiO_2	15,35	15,49	8,03	14,08[2])	16,52
TiO_2	0,51	0,50	0,70	1,35	0,79
ZrO_2	81,64	81,75	82,88	74,48	74,31
H_2O	0,63	0,63	0,72	—	1,63
	100,13	100,25	100,38	100,17	99,18

Glaskopf.

	Reitinger	Weiss	Wedekind		Verfasser
spez. Gew.	5,538	—	—	—	5,413
CaO	Spur	—	—	—	—
Al_2O_3	0,40	0,51	—	—	0,65
Fe_2O_3	0,92	2,84	3,22	4,00	2,02
SiO_2	0,48	1,35	0,43[3]) (1,98	0,50[4])	1,48
TiO_2	0,48	0,76	0,98	1,59	0,56
ZrO_2	97,19	95,46	94,12	93,43	95,03
H_2O	0,38	Spur	—	—	0,77
	99,85	100,92	100,73	99,52	100,51

1) Wedekind, Ber. d. d. ch. Ges. 43 (1910) 290.
2) Silikat (= 4,64 SiO_2 und 9,44 ZrO_2).
3) 0,43 = SiO_2 frei, 1,98 = Silikat.
4) freie Kieselsäure und Silikat.

Zirkonerde-Bruchsteine.

Analytiker	Weiss				Wedekind		Weiss		Verfasser
Aussehen, Beschaffenheit	rot, zerreiblich	gewöhnl., dicht	hellrot, hart	schwachrot, hart	grau	grau	gewöhnl., dicht	grau, dicht	hellbraun, zerreiblich
spez. Gew.	—	—	—	—	—	—	—	—	4,749
Al_2O_3	3,07	3,99	0,84	0,93	—	—	1,17	0,54	3,27
Fe_2O_3	9,03	7,01	3,78	3,54	4,07	4,07	2,73	3,03	8,20
SiO_2	6,21	1,57	5,89	5,87	2,50 [1] / 3,39	2,26 [2] / 3,37	2,73	3,06	5,12
TiO_2	0,12	Spur	0,74	0,96	3,12	3,07	Spur	0,69	0,54
ZrO_2	80,54	84,96	87,99	88,97	88,40	88,19	92,07	93,12	80,22
H_2O	2,01	1,04	0,54	0,51	—	—	0,88	0,07	1,91
	100,18	98,57	99,78	100,78	101,48	100,96	99,58	100,51	99,26

1) 2,50 = SiO_2 frei, 3,39 = Silikat.
2) 2,26 = SiO_2 frei, 3,37 = Silikat.

Anhang.

Die Analyse der natürlichen Zirkonerde nach der Weinsäuremethode.

Das zuerst von Berzelius[1]) vorgeschlagene Verfahren — in neuerer Zeit haben sich mit ihm vornehmlich L. Weiss[2]) und Dittrich u. Pohl[3]) beschäftigt —, nach welchem die Trennung des Zirkoniums vom Eisen in der Weise bewirkt wird, daß man durch Zufügung von Weinsäure das Zirkonium in ein komplexes Tartrat überführt, welches von Schwefelammonium nicht gefällt wird, während gleichzeitig vorhandenes Eisen in Form von Eisensulfid abgeschieden wird, leidet besonders an zwei Nachteilen: 1) die Zerstörung der Weinsäure, die vor der Abscheidung des Zirkoniums notwendig wird, ist langwierig und führt zu Verlusten; 2) die Tonerde folgt bei dieser Art der Trennung im wesentlichen dem Zirkonium und nicht dem Eisen, was im Hinblick darauf ungünstig ist, daß eine scharfe Trennung kleiner Mengen Tonerde von einem großem Ueberschuß Zirkonerde nur schwer durchführbar ist. Als Vorteil der Methode wäre anzuführen, daß die Trennung des Zirkoniums vom Eisen eine außerordentlich genaue und einfache ist. Für technische Analysen läßt sich die Weinsäuremethode, falls es auf eine ganz exakte Bestimmung des Aluminiums nicht ankommt, immerhin anwenden. Man wird dann aber wohl meist für die Zirkonerde einen etwas zu hohen Wert erhalten. In folgendem sei die Anwendung des Verfahrens näher beschrieben, wie es nach meiner Erfahrung am bequemsten und sichersten ausgeführt wird:

Der Aufschluß und der erste Teil des Analysenganges bis zur Abscheidung des Platins mit Schwefelwasserstoff vollzieht sich in derselben Weise, wie bei Schilderung der

1) Berzelius, Sv. Vet. Ak. Handl. 1824, 295; Pogg. A. 4, 117.
2) L. Weiss, Z. f. anorg. Ch. 65 (1910) 178.
3) Dittrich und Pohl, Z. f. anorg. Ch. 43 (1905) 236.

Phosphatmethode angegeben wurde. Das Filtrat vom Platinsulfid wird nun mit dreimal soviel kristallisierter Weinsäure versetzt, als der angewandten Substanzmenge entspricht, und ammoniakalisch gemacht, wobei die Flüssigkeit klar bleibt. Man leitet nun, während man auf dem siedenden Wasserbade dauernd erwärmt, einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff ein, bis sich das ausfallende Eisensulfid gut abgesetzt hat. Diese Art der Fällung des Eisens empfiehlt sich mehr als der direkte Zusatz von Schwefelammonium, weil der Niederschlag dichter ausfällt und sich leichter filtrieren läßt, worauf schon Weiss hingewiesen hat. Die Abscheidung des Eisens ist so eine vollständige, doch enthält der Sulfidniederschlag häufig geringe Mengen Tonerde. Er wird in Salzsäure gelöst und die Lösung nach Oxydation mit Salpetersäure mit Ammoniak gefällt. Das durch Glühen der Hydroxyde erhaltene und gewogene Produkt muß dann mit etwas Natriumbisulfat aufgeschlossen und der Eisengehalt durch Titration mit Permanganat festgestellt werden, um den Gehalt an Al_2O_3 ermitteln und von dem Gesamtgewicht in Abzug bringen zu können. Es folgt nun die Zerstörung der Weinsäure im Filtrat vom Eisensulfid. Diese durch Eindampfen und Glühen zu bewirken, wie es früher meist geschah, ist unzweckmäßig, weil die vollständige Zersetzung in Schalen sehr lange dauert und außerdem das Zirkonium dabei unlöslich wird, sodaß man es wieder aufschließen muß. Dittrich u. Pohl empfehlen, das stark eingedampfte Filtrat mit Schwefelsäure anzusäuern und die Weinsäure durch Zugabe einer konzentrierten Lösung von Kaliumpersulfat zu zerstören. Diese Operation verläuft aber nach meiner Erfahrung nur sehr langsam und unsicher. Am vorteilhaftesten erwies es sich, das ammoniumsulfathaltige Filtrat in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen zu bringen und es in einem großen, schräg eingespannten, birnenförmigen, langhalsigen Kolben, wie er bei der Kjeldal-Methode der Stickstoffbestimmung benutzt wird, durch Eindampfen mit frei fächelnder Flamme von der größten Menge des Wassers bis zur Salzausscheidung zu befreien. Nach dem Erkalten setzt man 30—40 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzt

sehr vorsichtig weiter, bis die Zersetzung der Weinsäure unter Schwärzung und starkem Aufschäumen anfängt. Man erhitzt dann stets von oben her, d. h. vom Halse des Kolbens beginnend, um ein Ueberschäumen zu vermeiden und setzt von Zeit zu Zeit ein Körnchen Salpeter zu, wodurch die Zersetzung stark beschleunigt wird. So erhält man schließlich eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die auf ein Volumen von etwa 10 ccm eingeengt, nach dem Erkalten mit Wasser vorsichtig verdünnt und von der aus dem Glase stammenden Kieselsäure abfiltriert wird. Man fällt nun mit Ammoniak die Hydroxyde des Zirkoniums, Titans und Aluminiums, wiederholt die Fällung, glüht und wägt und bestimmt das Titan nach Aufschließen mit etwas Bisulfat kolorimetrisch.

Dies Verfahren ist zulässig, wie bereits erwähnt, wenn es auf die Bestimmung der kleinen Mengen Tonerde, die die natürliche Zirkonerde enthält, nicht ankommt. Hierauf hat bereits Weiss hingewiesen. Eine Trennung des mit Ammoniak gefällten Zirkon- und Titanhydroxyds vom Aluminiumhydroxyd durch Natronlauge ist völlig untunlich, da man hierbei ganz schwankende Resultate erhält. Es bliebe dann etwa übrig, Zirkonium und Aluminium nach der Methode von Davis[1]) mit Jodsäure zu trennen; doch ist die Wirksamkeit dieses Verfahrens in seiner Anwendung auf sehr kleine Mengen Tonerde nicht bekannt.

Mir stehen die Ergebnisse von 14 Analysen von technischer Rohzirkonerde, die zum größten Teil von Herrn Prof. R. J. Meyer und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden, zur Verfügung. Danach wurden gefunden:

Al_2O_3: 0,7; 0,3; 0,7; 1,2; 1,9; 1,8; 0,7; 1,1; 0,02; 0,04; 0,4; 0,5; 1,1; 0,3 pCt.

Wie ersichtlich kann der Zirkonerdegehalt bei Vernachlässigung der mitgefällten Tonerde unter Umständen um 1 bis 2 pCt. zu hoch erscheinen.

---

1) Davis, Journ. Am. Chem. Soc. 11 (1889) 26

Zusammenfassung.

Die Resultate vorliegender Arbeit sind kurz folgende;

1. Es wird bestätigt, daß bei Fällung des Zirkoniums mit Natronlauge der Niederschlag erst nach wiederholtem Auflösen in Säure und Fällen mit Ammoniak alkalifrei erhalten werden kann.
2. Bei Fällung des Zirkoniums mit Thiosulfat ergibt ein direktes Veraschen des Niederschlages stets zu hohe Werte, die von einem Schwefelgehalt des Glühproduktes herrühren. Erhitzen mit Ammoniumkarbonat behebt diesen Fehler nicht, so daß ein Zersetzen des Niederschlages durch Säure und Fällen des Zirkoniums mit Ammoniak unerläßlich ist.
3. Es wird die für eine quantitative Abscheidung des Zirkoniums als Phosphat zulässige Säurekonzentration festgestellt. Da das geglühte Phosphat nicht konstant der Zusammensetzung eines Pyrophosphates entspricht, so ist seine Ueberführung in wägbare Form, d. h. in das Oxyd erforderlich. Es zeigt sich, daß zur Entfernung der Phosphorsäure die Zersetzung des Niederschlages schon durch Kochen in etwa 8proz. Natronlauge erreicht werden kann.
4. Eingehend wird die Fällung des Zirkoniums als Phosphat bei Gegenwart von Eisen untersucht: das Eisen wird mehr adsorbiert, wenn es in der Ferriform, weniger wenn es in der Ferroform vorliegt; seine Neigung, mit in den Niederschlag zu gehen, ist in schwefelsaurer Lösung etwas größer als in salzsaurer Lösung; je stärker die Azidität der Lösung, desto geringer ist die Adsorption. In salzsaurer, etwa 3,5 % freie Säure enthaltender Flüssigkeit bleibt das in Ferroform übergeführte Eisen bei Fällung des Zirkoniums als Phosphat praktisch vollständig in der Lösung, so daß die Trennung vom Zirkonium auf diese Weise erfolgen kann. Mit dem Eisen bleibt gleichfalls Aluminium quantitativ gelöst.
5. Kleinere Mengen von Titan werden bei der Abscheidung des Zirkoniums als Phosphat vollständig mit ausgefällt.

Sie werden zusammen mit dem Zirkonium in Oxyd übergeführt und nach Aufschließen des Oxydgemenges kolorimetrisch bestimmt. Liegt das Titan in größeren Mengen vor, so geht es nicht vollständig in den Niederschlag. Für diesen Fall wird die Mitfällung des Titans durch Zufügen von Wasserstoffsuperoxyd zu verhindern gesucht, was in schwefelsaurer Lösung nahezu vollständig gelingt (ein sehr kleiner bei dem Zirkonium bleibender Teil des Titans wird wie oben kolorimetrisch bestimmt). Aus der Lösung läßt sich das Titan durch Kochen als Titanphosphorsäure quantitativ abscheiden. Es zeigt sich, daß bei Gegenwart von Eisen bei dieser Hydrolyse ein großer Teil des Eisens mit der Titanphosphorsäure ausfällt. Versuche, das Titan durch Kochen mit schwefliger Säure oder durch Fällen mit Natriumsubphosphat aus stark saurer Lösung eisenfrei abzuscheiden, führen zu keinem Erfolg.

6. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen wird ein Weg zur quantitativen Analyse von Rohzirkonerde angegeben und das vorgeschlagene Verfahren auf die Analyse von Zirkon und natürlicher Zirkonerde praktisch angewandt.
7. Es wird die Weinsäuremethode zur Trennung von Zirkonium und Eisen nachgeprüft und ein zweckmäßiges Verfahren zur Ausführung dieser Methode angegeben.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1915 bis März 1917 (mit Unterbrechungen) im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium der Herren Prof. Dr. A. Rosenheim und Prof. Dr. R. J. Meyer in Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. J. Meyer, für die Anregung zu dieser Arbeit, das freundliche Interesse an dem Fortschreiten der Untersuchungen und die ständige liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Pape, evangelischer Konfession, wurde am 16. Februar 1891 zu Dortmund geboren. Ich besuchte folgende Schulen: die Volksschule und die Landwirtschaftsschule zu Schivelbein, die humanistischen Gymnasien zu Neustettin, Memel und Berlin-Friedenau. Das Gymnasium zu Berlin-Friedenau verließ ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife. Ich studierte darauf in Freiburg, Berlin und Münster Naturwissenschaften. Hauptsächlich widmete ich mich der Chemie; daneben befaßte ich mich mit Botanik, Zoologie, Physik, Mineralogie, Geographie, Nationalökonomie, Philosophie. Infolge des Krieges erfuhr mein Studium verschiedentlich Unterbrechung.

Das chemische Verbandsexamen legte ich Juli 1914 (anorg.) bezw. August 1915 (org.) an der Universität Münster ab. Die Promotionsprüfung bestand ich am 24. Mai 1917 an der Universität Berlin.

Die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten besuchte ich:

Beneke, v. Branca, Brauer, Claussen, Correns, Degener, E. Fischer, Gabriel, Gräbner, Haberlandt, Heymons, Jastrow, Kiliani, Lass, Lasson, Liebisch, P. Magnus, W. Magnus, R. J. Meyer, Nernst, Oltmanns, Penck, Rosenheim, Rubens, Rühl, Salkowski, F. E. Schulze, Tobler, Weismann, Wittmack.